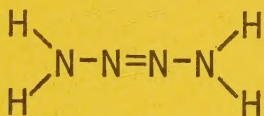


VERSUCHE ZUM STICKSTOFFKETTENAUFBAU
DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN
VON TETRAZEN



Heiner Bayer

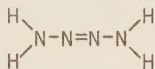
1979



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551927_0017

VERSUCHE ZUM STICKSTOFFKETTENAUFBAU
DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON TETRAZEN



Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von

Heiner Bayer

aus

Weiden

1979



1. Berichterstatter: Prof. Dr. N. Wiberg

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 2. 1979

Meinen Eltern

meiner Frau

und

unseren Kindern

Die Experimente zu der vorliegenden Arbeit wurden von Februar 1974 bis Juni 1978 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. Nils Wiberg

durchgeführt, dem an dieser Stelle für die freundliche und erfahrene Förderung herzlich gedankt sei.

Dank gilt auch meinen Laborkollegen, die ich als stets hilfsbereit und kameradschaftlich in Erinnerung behalten werde. Besonders lehrreich war die Zusammenarbeit mit Dr.W.-Ch.Joo und Dr.S.K.Vasisht. Für zeitweilige Mitarbeit an der mir gestellten Aufgabe danke ich Herrn Hermann Rief.

Durch ihre spektroskopischen Messungen trugen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei:

Herr Dr.J.Kroner, Herr Dr.H.Bachhuber, Frau G.Ziegleder, Frau D.Ewald, Frau G.Hanatschek und Herr W.Rumann.

Ihnen allen sei herzlich gedankt, ebenso Frau L.Moser und Herrn K.Schönauer für die Durchführung von Elementaranalysen und den Herren H.Lenke und H.Giesa für die Anfertigung und Reparatur von Glasapparaturen.

Für die zeitweilige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

APART FROM SOME DOUBT ABOUT THE FINAL STEP,
WHICH IN ANY CASE IS ALMOST CERTAINLY
THE SUM OF SEVERAL SIMPLER REACTIONS,
THIS MECHANISM APPEARS TO BE PLAUSIBLE.
HOWEVER, THE EVIDENCE IN ITS FAVOUR
IS NOT COMPELLING IN VIEW OF
THE COMPLEXITY OF THIS SYSTEM.

W.C.E.Higginson

(aus Chem.Soc.London
Spec.Publ.No 10,105,1957)

Inhaltsübersicht

	Seite
A. Einleitung, Aufgabenstellung, Überblick	1
B. Theoretischer Teil	
1. <u>Elektrophile Bis(trimethylsilyl)aminierungen</u> <u>Darstellung und Eigenschaften von N,N-Bis(trimethyl-</u> <u>silyl)-O-arensulfonylhydroxylaminen</u>	4
1.1. Darstellung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-aren-	
sulfonylhydroxylaminen	9
1.2. Physikalische Eigenschaften	12
1.3. Chemische Eigenschaften	19
1.3.1. Thermolyse	19
1.3.1.1. Experimentelle Ergebnisse	20
1.3.1.2. Diskussion der Mechanismen	24
1.3.2. Protolyse	32
1.3.3. Reaktion mit Nucleophilen	34
2. <u>Darstellung und Eigenschaften von Silylderivaten</u> <u>des Tetrazens, Hydroxytriazens und Dihydroxydiazens</u>	45
2.1. Darstellung	48
2.1.1. Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen	48
2.1.2. Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazen	51
2.1.3. Bis(trimethylsilyl)hyponitrit	52
2.1.4. Neue anionische Umlagerung von Bis(trimethyl-	
silyl)hydroxylamin	54
2.2. Physikalische Eigenschaften	55
2.3. Chemische Eigenschaften	62
2.3.1. Thermolyse	62
2.3.1.1. Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen	62
2.3.1.2. Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazen	65
2.3.1.3. Bis(trimethylsilyl)hyponitrit	67
2.3.2. Protolyse	68
2.3.2.1. Protolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$	69

2.3.2.2. Protolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_3\text{O}$	72
2.3.2.3. Weitere Protolyseversuche	72
2.3.3. Reaktion mit Elektrophilen	74
2.3.3.1. Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ mit Aluminiumchlorid	75
2.3.3.2. Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ mit Benzolsulfonyl- isocyanat	75
2.3.3.3. Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ mit Nitrosylchlorid	76
2.3.4. Reaktion mit Nucleophilen	77
2.3.5. Redoxreaktionen	79
2.3.5.1. Oxidation von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$	80
2.3.5.2. Reduktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$	83
3. <u>Über das Tetrazen und einige Tetrazenderivate</u>	88
3.1. Systematik der Stickstoffwasserstoffverbindungen	88
3.2. Zur Geschichte der Stickstoffwasserstoffe	90
3.3. Darstellung von Tetrazen	93
3.4. Charakterisierung von Tetrazen	96
3.4.1. Physikalische Eigenschaften	96
3.4.2. Geometrische Struktur	100
3.4.3. Elektronische Struktur	102
3.5. Chemische Eigenschaften von Tetrazen	106
3.5.1. Thermolyse	106
3.5.2. Reaktion mit Elektrophilen	114
3.6. Darstellung und Eigenschaften einiger aus Tetrazen gewonnener Tetrazenderivate	116
3.6.1. Neue organische Derivate von Tetrazen	116
3.6.2. Neue anorganische Derivate von Tetrazen	121
C. <u>Experimenteller Teil</u>	129
1. <u>Arbeits-, Meß-, und Analysenmethoden</u>	129
1.1. Arbeitsmethoden	129
1.2. Meßmethoden	130
1.3. Analysenmethoden	131

1.4.	Quantitative Bestimmung der bei Raumtemperatur stabilen Stickstoffwasserstoffverbindungen	131
2.	<u>Ausgangssubstanzen</u>	133
3.	<u>Beschreibung der Versuche</u>	134

Versuch Nr.

1,2	Umsetzung von O-Mesitylensulfonylhydroxylamin mit Trimethylchlorsilan sowie Bis(trimethylsilyl)acetamid	134
3	Darstellung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-benzolsulfonylhydroxylamin $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$	136
4	Darstellung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-mesitylensulfonylhydroxylamin $\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$	139
5	Umsetzung von Pentafluorphenylsulfonylchlorid mit Lithium-bis(trimethylsilyl)hydroxylamid	140
6	Umsetzung von 2,4-Dinitrochlorbenzol mit Lithium-bis(trimethylsilyl)hydroxylamid	142
7	Thermolyse von $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ - Produkte und Kinetik	143
8	Thermolyse von $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ in Anwesenheit von Trimethylsilylazid	152
9	Hydrolyse von $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Trifluoressigsäure	156
10	Umsetzung von $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{H})\text{SiMe}_3$ mit n-Butyllithium und Lithium-bis(trimethylsilyl)amid	159
11	Umsetzung von $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Tetrabutylammoniumcyanid	161
12	Umsetzung von $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Tetrabutylammoniumrhodanid	162
13	Umsetzung von $\text{MesSO}_2\text{ONMe}_2$ mit Tetrabutylammoniumrhodanid	163
14	Umsetzung von $\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Methylmagnesiumjodid	164
15	Umsetzung von $\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Phenylmagnesiumbromid	165
16	Umsetzung von $\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Methyllithium	167
17	Umsetzung von $\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Phenyllithium	167
18	Umsetzung von $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Lithiumcyclopentadienid	168
19	Umsetzung von $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-Butyllithium	171

20	Umsetzung von $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ mit t-Butyllithium	172
21-23	Umsetzung von $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Lithiumpiperidid Lithiumdimethylamid und Lithiumdiethylamid	173
24	Umsetzung von $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Natriumamid	175
25	Umsetzung von $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Lithium-bis(tri- methylsilyl)amid	176
26	Umsetzung von $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Lithium-tris(tri- methylsilyl)hydrazid	177
27	Umsetzung von $\text{MesSO}_2\text{ONMe}_2$ mit Lithium-tris(trimethyl- silyl)hydrazid	178
28	Umsetzung von $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Dilithium-bis(tri- methylsilyl)hydrazid	179
29	Umsetzung von $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Lithium-bis(tri- methylsilyl)hydroxylamid	180
30	Darstellung von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$	182
31	Darstellung von Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazin $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_3\text{O}$	183
32	Umsetzung von Lithium-bis(trimethylsilyl)hydroxyl- amid mit Benzolsulfonylazid	186
33	Umsetzung von Lithium-bis(trimethylsilyl)hydroxylamid mit Hexachlorethan	187
34	Darstellung von Bis(trimethylsilyl)hyponitrit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{O}_2$	187
35	Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid/ Lithium-bis(trimethylsilyl)hydroxylamid mit Benzol- sulfonylazid	189
36,37	Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)hydroxylamin mit Grignardverbindungen, dann Trimethylchlorsilan	189
38	Hochvakuumpyrolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$	191
39	Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_3\text{O}$ - Produkte und Kinetik	193
40	Hydrolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_3\text{O}$ mit Trifluoressigsäure/ Methylenchlorid	197
41	Darstellung von s- $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$	201
42	Protolyse von as- $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$	202
43	Protolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_3\text{O}$	203
44	Protolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$	204

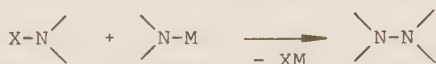
45	Protolyse von Bis(trimethylsilyl)sulfoxylat	205
46	Silylierung mit Trifluoressigsäuretrimethylsilyl- ester	207
47	Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ mit Aluminiumchlorid	207
48	Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ mit Benzolsulfonylisocyanat	209
49	Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ mit Nitrosylchlorid	211
50	Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ mit Hydroxylamin-O-sulfon- säure	212
51	Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_3\text{O}$ mit Aluminiumsilanolat	213
52	Reaktion von Pentamethyltetrazenium-jodid mit Kalium-bis(trimethylsilyl)amid	215
53	Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_3\text{O}$ mit Lithium-dimethyl- amid	216
54	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_3\text{O}$ mit Lithium-bis(tri- methylsilyl)amid	217
55	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_3\text{O}$ mit Lithium-tris(tri- methylsilyl)hydrazid	218
56	Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_3\text{O}$ mit Natrium-methanolat	219
57	Thermolyse von Lithium-bis(trimethylsilyl)- hydroxytriazen	220
58	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_3\text{O}$ mit Tetrabutylammonium- rhodanid	220
59	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_3\text{O}$ mit Methylierungsmitteln	220
60	Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OLi}$ mit Dimethylsulfat	221
61	Thermolyse von 1-Methoxy-bis(trimethylsilyl) triazen	222
62	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OMe}$ mit Tetrabutyl- ammonium-rhodanid	223
63	Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OMe}$ mit Phenyl-lithium	234
64	Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit i-Amylnitrit, dann p-Toluolsulfochlorid	225
65	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OLi}$ mit p-Toluolsulfochlorid	225
66	Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ mit Chlor	226
67	Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ mit Brom	227
68	Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ mit Jod	228
69	Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ mit Chinon	228
70	Katalytische Hydrierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$	229
71	Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ mit Kalium	230

72	Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ mit Natrium bzw. Lithium	232
73	Umsetzung von t-Butoxycarbonylazid mit Bis-(trimethylsilyl)diimin	233
74	Präparativer Ansatz zur Darstellung von Tetrazen N_4H_4	235
75	Thermolyse von reinem Tetrazen	239
76,77	Thermolyse von Tetrazen in Methanol bzw. Methylenchlorid	240
78,79	Thermolyse von Tetrazen bei Zusatz von Kaliumhydroxid bzw. Trifluoressigsäure	242
80	Umsetzung von Tetrazen mit p-Toluolsulfochlorid	243
81	Umsetzung von Tetrazen mit Bis(trimethylsilyl)-diimin	243
82	Darstellung von 1,4-Diacetyltetrazen	244
83	Darstellung von 1,4-Dibenzoyltetrazen	245
84,85	Darstellung von Tetrakis(trimethylstannyl)-tetrazen und Tetrakis(trimethylgermyl)tetrazen	248
86	Thermolyseprodukte von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$	250
87	Kinetik der Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$	252
88-92	Umsetzungen der Thermolyseprodukte von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ untereinander	254
93-97	Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ mit Zusatz von Thermolyseprodukten	255
D. Zusammenfassung der Ergebnisse		259
E. Literaturverzeichnis		265

A. Einleitung, Aufgabenstellung, Überblick

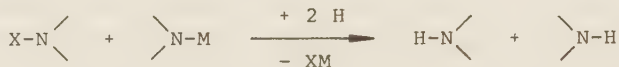
Versuche zur direkten Umwandlung der bekannten Stickstoffwasserstoffe (NH_3 , N_2H_4 , N_2H_2 , HN_3) in noch unbekannte Verbindungen des Typs N_mH_n verliefen bisher ergebnislos: in jedem Falle entstanden nicht die gewünschten Produkte, sondern vornehmlich Stickstoff und die bereits bekannten Stickstoffwasserstoffverbindungen. Als möglicher Ausweg bietet sich die gezielte, unter Stickstoffkettenaufbau erfolgende Umwandlung von Stickstoffwasserstoffderivaten $\text{N}_m\text{H}_n\text{X}_p$ mit leicht durch H ersetzbaren Substituenten X, z.B. $\text{X} = \text{SiMe}_3$. Mir wurde deshalb die Aufgabe gestellt, nach Wegen zur Darstellung von Trimethylsilylderivaten bisher unbekannter Stickstoffwasserstoffe zu suchen, die Überführung der silylierten Stickstoffwasserstoffe in die zugrundeliegenden Stammsubstanzen zu versuchen sowie die Eigenschaften möglicherweise erhaltener neuer Stickstoffwasserstoffe zu untersuchen.

Eine Methode zum Aufbau von N-N-Gruppierungen besteht in der elektrophilen Aminierung von Stickstoffverbindungen (Stickstoff-Wurtz-Synthese):

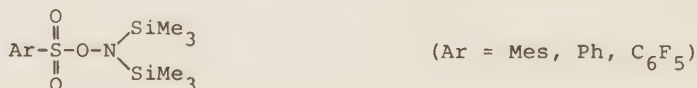


Es sei an die zu Hydrazin führende Umsetzung von Chloramin ($\text{X} = \text{Cl}$) mit Ammoniak ($\text{M} = \text{H}$) erinnert (Raschig - Synthese). Nach bisher im Arbeitskreis N.Wiberg durchgeführten Untersuchungen zur Stickstoff-Wurtz-Synthese mit Bis(trimethylsilyl)-

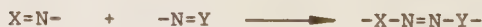
halogenaminen bzw. -pseudohalogenaminen ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NC}, \text{NCO}, \text{NCS}, \text{SCN}$)¹⁾ erfolgte jedoch keine Reaktion im Sinn einer elektrophilen Aminierung, sondern eine Radikalreaktion:



Da Hoffnung bestand, durch günstigere Abgangsgruppen wie $X = \text{F}$ ($\text{FN}(\text{SiMe}_3)_2$ konnte bisher noch nicht dargestellt werden) bzw. $X = \text{OR}$ ($\text{R} =$ elektronegativer Rest wie SO_2R ; $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$) elektrophile Bis(silyl)aminierungen verifizieren zu können, sollte ich mich zunächst mit der Darstellung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-arensulfonyl-hydroxylaminen beschäftigen. Der erste Teil nachfolgender Arbeit (Kap.1) unterrichtet über Darstellung und Eigenschaften (insbesondere Möglichkeiten zur elektrophilen Aminierung) von

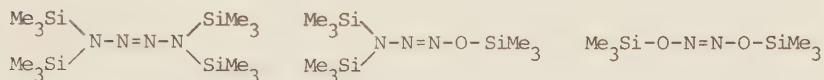


Eine weitere Möglichkeit zum Stickstoffkettenaufbau besteht, wie gefunden wurde, in der durch folgende Gleichung

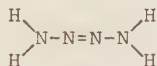


zum Ausdruck gebrachten Dimerisation von ungesättigten Stickstoffverbindungen ($\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{NSiMe}_3$). Ein zweiter Teil nachfolgender Arbeit (Kap.2) unterrichtet demgemäß über Darstellung und Eigen-

schaften (insbesondere Möglichkeit zur Me_3Si -Abspaltung) von Silylderivaten des Tetrazens, Hydroxytriazens und Dihydroxydiazens:



Wie ferner beschrieben wird (Kap.3), läßt sich das Silyltetrazen $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ im gewünschten Sinne durch Protolyse mit Trifluoressigsäure bei tiefen Temperaturen in den überraschenderweise bis etwa 0°C metastabilen, bisher noch unbekannten Stickstoffwasserstoff Tetrazen verwandeln:



Der dritte Teil nachfolgender Arbeit unterrichtet daher über Darstellung und Eigenschaften (insbesondere Thermolyse und Derivatbildung) dieses nach Ammoniak, Hydrazin, Diimin und Stickstoffwasserstoffsäure nunmehr fünften bekannten Stickstoffwasserstoffs.

B. Theoretischer Teil

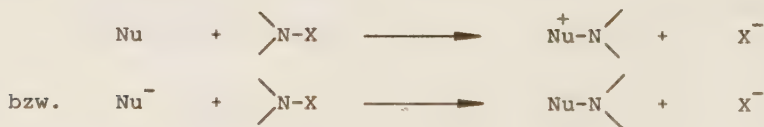
1. Elektrophile Bis(trimethylsilyl)aminierungen

Darstellung und Eigenschaften von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-arensulfonylhydroxylaminen

Aminogruppen führt man in Moleküle im allgemeinen über nucleophile Substitutionen ein. Ammoniak, Amine oder Amidanionen sind hierbei Nucleophile, welche eine Austrittsgruppe X ersetzen (E = Elektrophil):



Seltener werden Aminogruppen über elektrophile Substitutionsreaktionen in Moleküle eingeführt (Nu = Nucleophil):



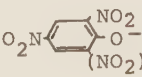
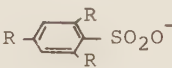
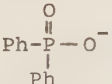
Dieses Syntheseprinzip wird als elektrophile Aminierung bezeichnet. Prototyp ist die Raschig'sche Hydrazinsynthese²⁾, die einerseits als nucleophile Aminierung von Chloramin, andererseits als

elektrophile Aminierung von Ammoniak beschrieben werden kann:



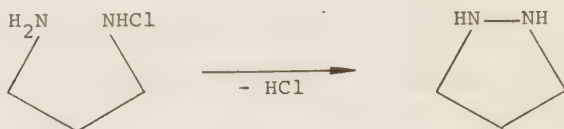
Es konnte gezeigt werden³⁾, daß dabei die Lösung der N-Cl-Bindung und die Knüpfung der N-N-Bindung synchron verlaufen ($\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion am sp^3 - hybridisierten Stickstoff).

Die wichtigsten Substanzgruppen, die bisher zur elektrophilen Aminierung erprobt wurden, sind in folgender Tabelle zusammengefaßt (vergl. auch Übersichtsartikel von E.Schmitz⁴⁾).

Aminierungsmittel	Austrittsgruppe	Literatur
N-Halogen-amine und -alkylamine	Cl^- , Br^-	2) 5) 6)
Hydroxylamin-O-sulfonsäure und N-alkylierte Derivate	HSO_4^- , SO_4^{2-}	7) 8) 9) 10)
O-Acylhydroxylamine	RCOO^- , ArCOO^-	11)
O-(2,4-Dinitrophenyl)- und O-Picryl-hydroxylamin		12) 13)
O-Arensulfonylhydroxylamine und N-alkylierte Derivate		14) 15) 16)
O-Phosphinylhydroxylamine, N-alkylierte Derivate		17)
Oxaziridine und N-acylierte Derivate	$\text{R}_2\text{C}=\text{O}$	18) 19)

Tab. 1: Reagenzien zur elektrophilen Aminierung

Geht man von N-unsubstituierten zu N-alkylsubstituierten Aminierungsmitteln über, so findet man eine deutliche Abnahme der Reaktivität. Beispielsweise gelingt eine N-N-Verknüpfung zwischen Amin (Amid-anion) und N-Chlor-alkylamin nur, wenn sie unter Ringschluß erfolgt²⁰⁾:



Erfolgreiche Dimethylaminierungen mit N-Chlor-dimethylamin werden nur mit den stärksten Nucleophilen beschrieben. So reagieren Mercaptide²¹⁾, Rhodanid⁶⁾, Trimethylol-phosphin²²⁾ und Azid⁶⁾ zu den entsprechenden Dimethylamino-verbindungen. Kürzlich konnten von G.Boche metallorganische Verbindungen mit N,N-Di-alkyl-O-arensulfonylhydroxylaminen in die Dialkylamino-derivate umgewandelt werden¹⁶⁾.

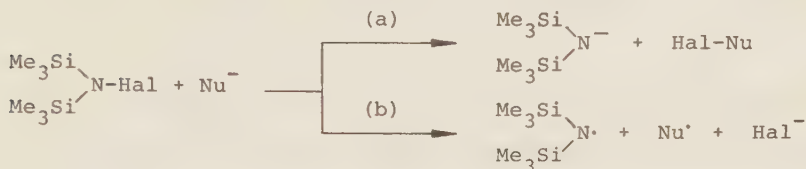
Silylierte Aminierungsreagenzien $\text{Me}_3\text{SiN(R)X}$ ($\text{R} = \text{H}$, Organyl, SiMe_3) standen bisher nur als Halogenderivate^{23)24)25)*)} zur Verfügung. Trotz zahlreicher Versuche konnte mit ihnen keine Reaktion im Sinn einer elektrophilen Aminierung aufgefunden werden:



($\text{R} = \text{H}$, Alkyl, SiMe_3)

*) Einige Pseudohalogen-bis(trimethylsilyl)amine, die in jüngerer Zeit dargestellt werden konnten²⁶⁾, zeigten in Vorversuchen keine Neigung, Nucleophile zu aminieren.

Statt dessen beobachtet man Angriff am Halogen unter nucleophillem bzw. radikalischem $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^-$ - Austritt:



Zu (a): Rascher Halogen-Metall-Austausch erfolgt, wenn man metallorganische Verbindungen mit N-Halogen-bis(trimethylsilyl)-aminen umsetzt²⁷⁾



(M = Li, MgHal; Hal = Cl, Br; R = Alkyl),

gelegentlich gefolgt von einer nucleophilen Aminierung des Alkylhalogenids durch Bis(trimethylsilyl)amid:



(R = CH_3 : 30%; R = C_2H_5 : 5%; R = sek- C_4H_9 , Ph: Spuren)

(Bis(silyl)amine wären auch Produkte der elektrophilen Aminierung.)

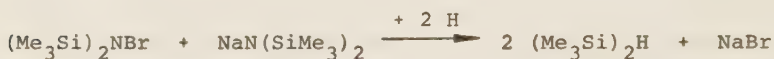
Nucleophiler Angriff am Halogen (kationischer Halogenaustritt) erfolgt zum Beispiel auch durch Dialkylamine und Trialkylamine²⁸⁾, tert-Butanol²⁹⁾, Azid und Rhodanid³⁰⁾. Im Fall von tert-Butanol

stellt sich dabei ein Gleichgewicht ein (75% N-Chlor-amin):

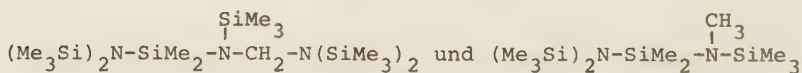


Die im Fall von Azid und Rhodanid entstehenden Pseudohalogen-chloride leiten komplexe Sekundärreaktionen ein.

Zu (b): Eine Radikalreaktion (fehlgeleitete N-Wurtz-Synthese) führt bei der Reaktion von N-Brom-bis(trimethylsilyl)amin mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in iso-Pentan quantitativ zu Bis(trimethylsilyl)amin²⁷⁾:



Verwendet man N-Chlor-bis(trimethylsilyl)amin in Benzol, so entstehen zusätzlich kompliziertere Verbindungen³¹⁾:



In keinem Fall wird ein Produkt mit neu gebildeter N-N-Bindung aufgefunden. Selbst bei möglichem Ringschluß findet man nur die Produkte einer Radikalreaktion²⁵⁾.

Für die neu zu synthetisierenden N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-arensulfonyl-hydroxylamine $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-X}$ ($\text{X} = \text{OSO}_2\text{Ar}$) erhofften wir uns infolge der wesentlich besseren anionischen Austrittsgruppe X eine Unterdrückung dieser Reaktionen und einen bevorzugten Angriff von Nucleophilen am stärker positivierten Stickstoff.

1.1. Darstellung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-arensulfonylhydroxylaminen

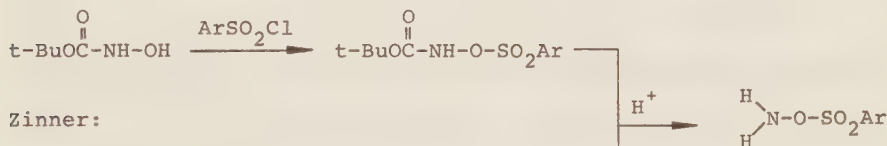
Zur Darstellung von Verbindungen des Typs $R'SO_2ONR_2$ gibt es bisher im wesentlichen drei Verfahren:

A. Für $R = \text{Alkyl}$ führt unter Verwendung spezieller Basen³²⁾ eine Kondensation von N,N-Dialkylhydroxylamin mit Arensulfochlorid zum Ziel¹⁶⁾:

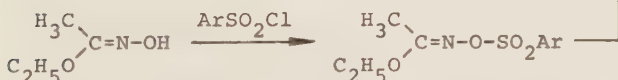


B. Für $R = H$ entsteht durch direkte Kondensationsreaktion nur das N-substituierte Hydroxylamin. Man führt daher nach Zinner³³⁾ oder Carpino¹⁴⁾ Schutzgruppen ein und entfernt diese nach der Kondensation mit starker Säure ($HF, HClO_4, CF_3COOH$)^{*)}:

Carpino:



Zinner:



C. Für $R' = SiMe_3, R = SiMe_3$ gelang die Einschlebung von SO_3 in

*) $MesSO_2ONH_2$ wurde im Verlauf unserer Untersuchungen nach beiden Verfahren dargestellt. Die $t\text{-BuOCO}$ -Schutzgruppe ist leichter zu entfernen, ihre Einführung allerdings geschieht mit $t\text{-BuOCON}_3$, welches brisant explodieren kann³⁴⁾.

die Si-O-Bindung von Tris(trimethylsilyl)hydroxylamin²⁵⁾:

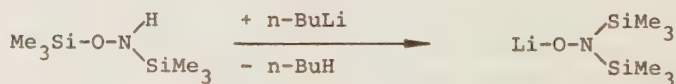


Die Reindarstellung dieses Persilylderivates der als Aminierungsmittel bewährten Hydroxylamin-O-sulfonsäure ist offenbar mit Schwierigkeiten verbunden. Über Reaktivität und synthetische Verwendbarkeit liegen keine Ergebnisse vor.

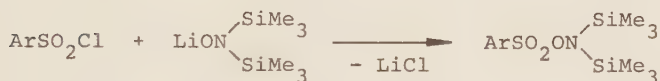
Die Synthese der von uns gesuchten Verbindungen

$\text{ArSO}_2-\text{O}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ wurde zunächst durch Silylierung der nach B dargestellten unsubstituierten Verbindung $\text{ArSO}_2-\text{O}-\text{NH}_2$ versucht. Aber sowohl mit Trimethylchlorsilan (Versuch 1) als auch mit Bis(trimethylsilyl)acetamid (Versuch 2) entstehen nur geringe Mengen des gewünschten Produkts in nicht auftrennbaren Reaktionsgemischen.

Als präparativ gangbar erwies sich eine Variante von Verfahren A. Man kann allerdings weder Bis(trimethylsilyl)hydroxylamin einsetzen, das nur in der N,O-Bis(silyl)form existiert³⁵⁾, noch Tris(trimethylsilyl)hydroxylamin, welches erst bei erhöhter Temperatur reagiert. Zum Erfolg führte der Einsatz des Lithiumsalzes von Bis(trimethylsilyl)hydroxylamin. Bei der Umsetzung mit n-Butyllithium (nicht aber mit Grignard-Verbindungen, siehe Kap.2.1.4) erfolgt eine 1,2(O→N)-anionische Silylwanderung³⁶⁾:



Die Umsetzung dieses Salzes mit Arensulfonylchloriden führt zu den gesuchten N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-arensulfonyl-hydroxylaminen:



Ausbeuten: a) entstandene Menge
(¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs)

b) isolierte Menge

Ar = Ph	Mes	C ₆ F ₅
---------	-----	-------------------------------

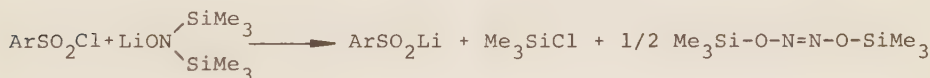
80 %	70 %	35 %
------	------	------

72 %	55 %	-
------	------	---

Versuch 3 Versuch 4 Versuch 5

Nebenreaktionen:

In geringem Umfang erfolgt gleichzeitig eine Oxidation des Lithium-bis(trimethylsilyl)hydroxylamids (vergl.Kap.2.1.3.):



Ar = Ph : 4 %

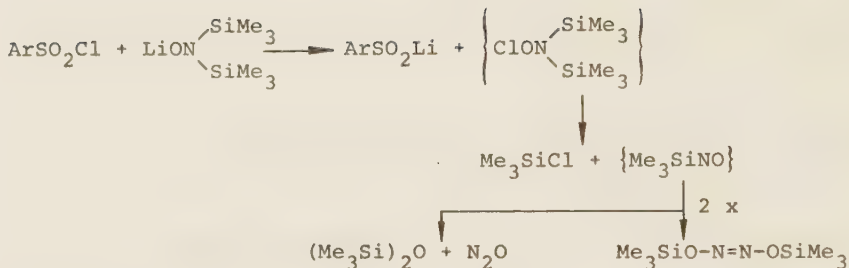
Ar = Mes : 8 %^{*)}

Ar = C₆F₅ : 15 %^{*)}

Dabei greift das Hydroxylamid das Arensulfonylchlorid offenbar am Chlor an. Folgende Reaktionsfolge würde die Produktbildung

^{*)} Die Zunahme der Nebenreaktion ist im Fall von Ar = Mes auf die sterische Abschirmung des Schwefels, im Fall von Ar = C₆F₅ wohl mehr auf die zunehmende Positivierung des Chlors zurückzuführen.

erklären:



Das entstehende Trimethylchlorsilan reagiert zum Teil mit dem eingesetzten Lithiumsalz nach



Die Nebenprodukte sind bereits bei Ar = Mes nur schwer (durch mehrfache Kristallisation) abzutrennen, bei Ar = C₆F₅ gelingt nur eine grobe Reinigung; die in Kap.1.3.4 beschriebenen Versuche wurden mit einem ca. 80 %igen Produkt durchgeführt.

1.2. Physikalische Eigenschaften

Die dargestellten Substanzen sind (mit Ausnahme von C₆F₅SO₂ON(SiMe₃)₂ gut kristallisierende, farblose Verbindungen, welche im Kühlschrank (-30°C) längere Zeit haltbar sind. Tab. 2 unterrichtet über Schmelzpunkte und ¹H-NMR-Spektren:

ArSO ₂ ON(SiMe ₃) ₂	Fp	¹ H-NMR-Spektrum (iTMS, Hz, Tieffeld)		
		Benzol	Ether	
Ar = Ph	36-37°C	11,7	9,4 (18H)	474 (M, 2H) 454 (M, 3H)
Ar = Mes	45-46°C	10,7	6,7 (18H); 136 (3H) 158 (6H)	416 (2H)
Ar = C ₆ F ₅	- *)	12,2	11,9	

*) konnte nicht kristallin erhalten werden.

Tab. 2: Schmelzpunkte und ¹H-NMR-Spektren von ArSO₂ON(SiMe₃)₂

Die ¹H-NMR-Spektren zeigen erwartungsgemäß nur 1 Signal für die chem. äquivalenten Trimethylsilylgruppen.

Den IR-Spektren (aufgenommen in Nujol/Hostaflon) ist das von $\text{ClN}(\text{SiMe}_3)_2^{37)}$ an die Seite gestellt:

$\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$	$\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$	$\text{ClN}(\text{SiMe}_3)_2$	Zuordnung
3045 vw	3100 vw 3075 w		ν CH (ar)
2980 m 2960 m	2960 m	2959 m	ν_{as} CH_3
2900 w	2900 w	2902 s	ν_{s} CH_3
1600 s 1565 w	1584 vw		C=C (ar)
1468 s 1455 w 1442 w 1402 m	1448 s 1403 w	1446 vs 1406 s	δ_{as} CH_3
1375 m,sh 1360 vs	1360 vs 1340 m	1379 s 1326 vs	Komb ³⁷⁾
1290 w	1310 w 1293 w		
1266 m 1250 vs	1262 m,sh 1258 s 1248 vs	1267 sh 1255 vs	δ_{s} CH_3
1190 s 1175 vs	1184 vs 1170 s		ν SO_2
1055 w 1052 w	1090 w		
925 vs	915 vs	956 vs	ν_{as} NSi_2
848 vs 825 s,sh	845 vs 820 s	878 s 848 vs 827 vs	δ_{as} CH_3
775 m	782 m	778 s	δ_{s} CH_3

Alle Angaben in cm^{-1}

Intensitäten: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter

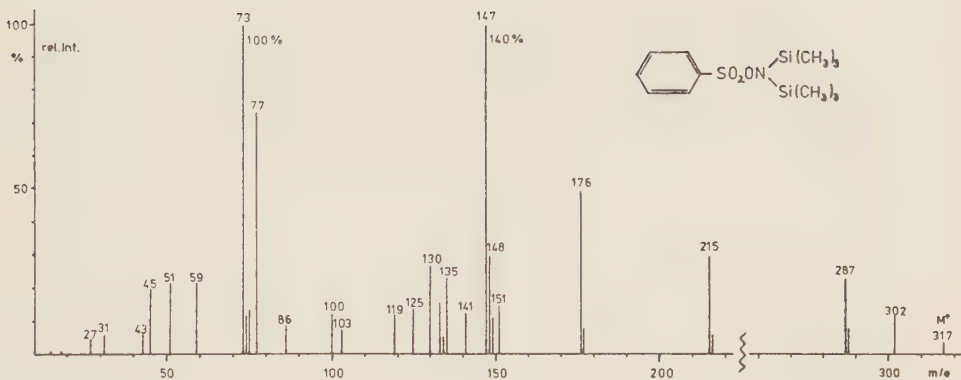


Abb. 1a: Massenspektrum von N,N-Bis(trimethylsilyl)-
-O-benzolsulfonylhydroxylamin

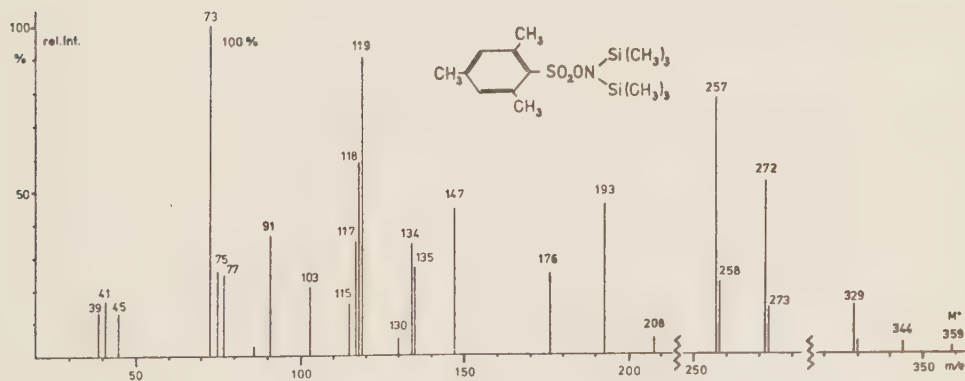


Abb. 1b: Massenspektrum von N,N-Bis(trimethylsilyl)-
-O-mesitylsulfonylhydroxylamin

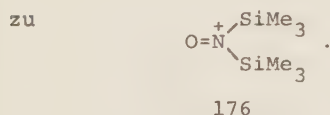
Für das Massenspektrum von $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ wurde ein Zerfallsschema erarbeitet (Schema 1). Der Zerfall von $\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ ist analog erklärbar. Er stimmt in den Zerfallswegen überein, welche den Aromaten nicht mehr enthalten und unterscheidet sich um 42 Masseneinheiten, wenn die positive Ladung auf dem aromatenhaltigen Bruchstück verbleibt. Die Hauptzerfallswege sind:

1. Bruch an der O-N-Bindung. Er erfolgt vom Bruchstück $(\text{M}-15)^+$ aus und führt zu den Ionen



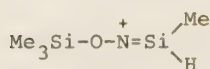
Die dazugehörige Abspaltung von X-Me bzw. X-SiMe₂H (X = PhSO₃) findet man auch bei Halogen-bis(trimethylsilyl)aminen³⁷⁾ (X = Cl, Br), Pseudohalogen-bis(trimethylsilyl)aminen²⁶⁾ (X = NCS, NC) und bei Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazinen (X = N=N-OSiMe₃) (Zerfallsschema S.58).

2. Bruch an der S-O-Bindung. Er erfolgt direkt vom Molekülion aus und führt einerseits in einem Rearrangementprozess zu O=N-SiMe₃ (m/e = 103), andererseits durch einfachen Zerfall



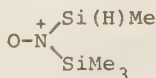
Gibt es bereits für die Struktur dieses Teilchens mehrere plausible Möglichkeiten (z.B. auch $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}^+=\text{N}-\text{SiMe}_3$), so werden die Verhältnisse bei seinem Tochterion mit m/e = 147 noch komplizierter.

Bei letzterem kann es sich nicht um $\text{Me}_3\text{Si-O-SiMe}_2^+$ handeln, ein Fragment, das als Schlüsselbruchstück von Hexamethyldisiloxan wohl bekannt ist; es fehlen eine ganze Reihe von Folgebruchstücken, so ist z.B. $m/e = 66$ ($\text{Me}_2\text{Si}^+-\text{O-SiMe}_2$) überhaupt nicht belegt. Vermutlich handelt es sich bei dem Teilchen um



147

oder



147

entstanden durch Abspaltung von C_2H_5 -Radikalen.

Ein durch einen metastabilen Peak ausgewiesenes Bruchstück von $m/e = 147$ ist $m/e = 73$. Aber auch hier kann man mit dem einfach fokussierenden Massenspektrometer nicht entscheiden, ob es sich um Me_3Si^+ handelt oder (auch) um MeN=Si(H)Me^+ , welches durch Eliminierung von $\text{Me}_2\text{Si=O}$ entsteht.

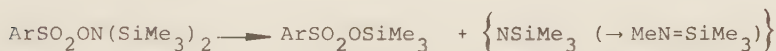
3. Zerfallsweg des Arylsulfonatrestes. Aus dem Molkülpeak und aus dem $(\text{M}-15)^+$ wird $\text{Me}_2\text{Si=NMe}$ abgespalten (aus ersterem nur bei $\text{Ar} = \text{Mesityl}$ in nennenswertem Maß). So entstehen $\text{ArSO}_2\text{OSiMe}_3^+$ und $\text{ArSO}_2\text{OSiMe}_2^+$.

Aus $\text{ArSO}_2\text{OSiMe}_2^+$ werden SO_2 und $\text{Me}_2\text{Si=O}$ eliminiert. Dabei gibt es metastabile Peaks, die sowohl die Folge SO_2 vor $\text{Me}_2\text{Si=O}$ als auch $\text{Me}_2\text{Si=O}$ gefolgt von SO_2 belegen. Endpunkt der Zerfälle ist jeweils Ar^+ , d.h. Ph^+ ($m/e = 77$) bzw. Mes^+ ($m/e = 119$).

Die aromatenhaltigen Bruchstücke treten bei $\text{Ar} = \text{Mesityl}$ mehr in den Vordergrund. Der Mesitylrest ist durch den induktiven Effekt der Methylgruppen besser in der Lage, die positive Ladung zu übernehmen, als der Phenylrest.

1.3. Chemische Eigenschaften

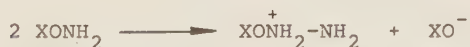
Unsere Untersuchungen zum chemischen Verhalten der neuen Verbindungsgruppe der N,N-bissilylierten O-Arensulfonylhydroxylamine konzentrierten sich vor allem auf die Reaktion mit Nucleophilen, und hier insbesondere auf die Frage, ob die elektrophile Übertragung einer Bis(silyl)aminogruppe zu verifizieren ist. Dazu war es zunächst wichtig, die thermische Belastbarkeit der Verbindungen, die Thermolyseprodukte und die Ordnung der Thermolysereaktion kennenzulernen. Auch im Hinblick auf folgenden möglichen Reaktionsablauf (Nitrenbildung)



war das Studium der Thermolyse von Interesse

1.3.1. Thermolyse

Es sei vorangestellt, daß die zwei wichtigsten Thermolysereaktionen bei Verbindungen der Art XONH_2 ($\text{X} = \text{HOSO}_2, \text{ArSO}_2, \text{RCO}$), nämlich Eigenaminierung (gelegentlich gefolgt von Redoxprozessen)



und Umlagerung zu N-substituierten Hydroxylaminen (Hydroxamsäuren)

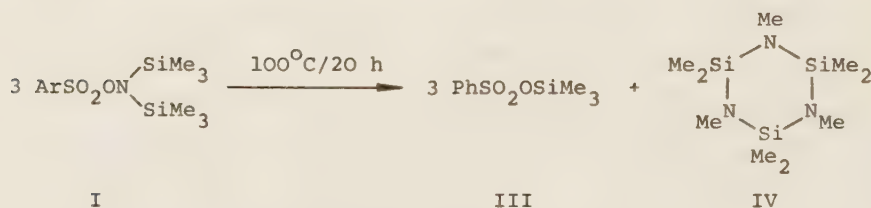


im Fall der Bis(silyl)verbindungen keine Rolle spielen. Die Thermolyse nimmt einen Verlauf, der speziell die Trimethylsilylgruppe mit einbezieht, d.h. wir haben ein Beispiel vor uns, bei dem das

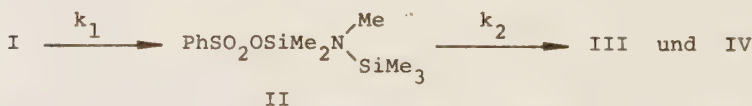
Verhalten einer N-SiMe₃-Verbindung von dem einer N-H-Verbindung nicht, wie oft beobachtet, graduell, sondern prinzipiell verschieden ist.

1.3.1.1. Experimentelle Ergebnisse

Beim Erhitzen einer Lösung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-benzolsulfonylhydroxylamin(I) (in THF, CH₂Cl₂, Benzol) entsteht nahezu quantitativ der Trimethylsilylester der Benzolsulfonsäure(III) und in 60-90 % Ausbeute Nonamethylcyclotrisilazan^{*)} (IV) (Versuch 7a)



Verfolgt man den Verlauf der Reaktion ¹H-NMR-spektroskopisch (Versuch 7b), so erkennt man, daß ein Zwischenprodukt^{*)} (II) auftritt:



In Abb. 2 sind die im 50 Hz-Bereich aufgenommenen Integrationswerte der Verbindungen I-IV (SiMe₂- und SiMe₃-Gruppen) im zeitlichen Verlauf dargestellt.

^{*)} Das Auftreten von Verbindungen mit N-gebundenen Methylgruppen gab uns zu Beginn der Untersuchungen Rätsel auf. Vor allem bei unvollständigen Thermolysen erhielten wir komplizierte Gemische.

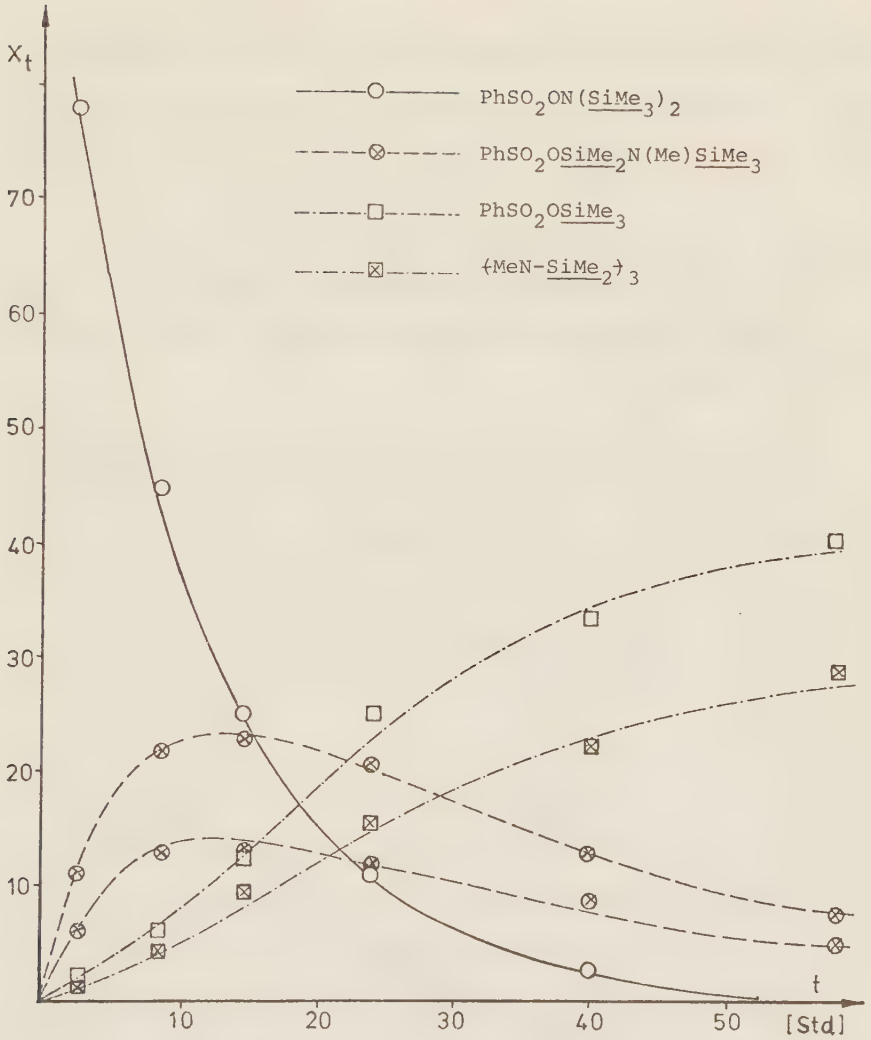


Abb.2: ^1H -NMR-Integrale bei der Thermolyse
 von $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$
 (Zur Bedeutung von X_t siehe S. 147)

Für die Abnahme der Konzentration von I findet man ein Zeitgesetz 1. Ordnung:

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_1 [I]$$

In Abb. 3 ist der zeitliche Verlauf der Abnahme von [I] nach 1. Ordnung für verschiedene Lösungsmittel dargestellt. Man entnimmt daraus folgende Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten (Versuch 7e):

THF:	$k_1^{68^\circ} = 2,71 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$	$t_{1/2} = 7,1 \text{ Std}$
CH_2Cl_2 :	$k_1^{68^\circ} = 2,59 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$	$t_{1/2} = 7,4 \text{ Std.}$
Benzol:	$k_1^{68^\circ} = 2,37 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$	$t_{1/2} = 8,1 \text{ Std}$

Die Reaktion zeigt also nur einen sehr kleinen Lösungsmittel-effekt, was die Geschwindigkeit des Zerfalls von I betrifft.

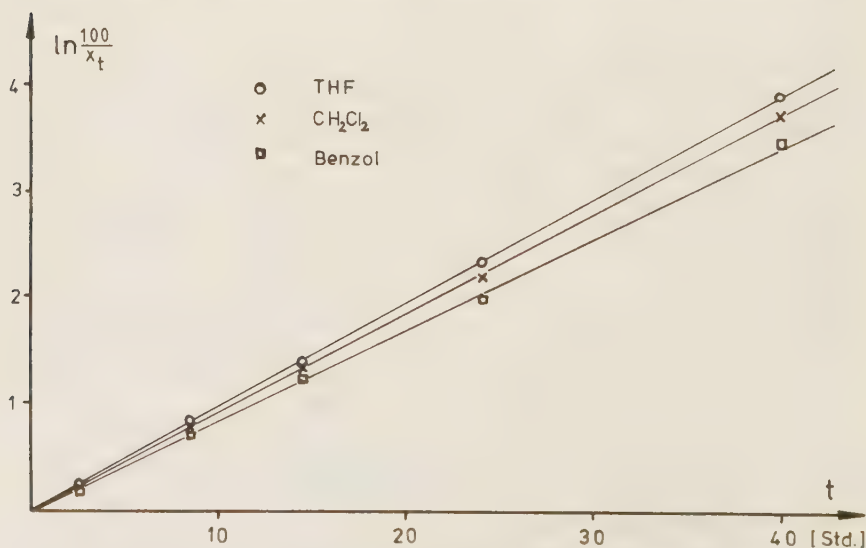
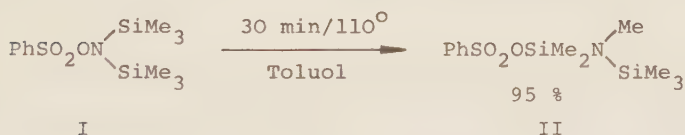


Abb. 3: Kinetik der Thermolyse von $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ (68°C ; 0,7 molare Lösung)

Demgegenüber steigt die Konzentration von II bei unvollständiger Thermolyse im Gemisch stark an, wenn man von polaren zu unpolaren Lösungsmitteln übergeht. So ergeben sich nach 8,5 Stunden bei 68°C (0,7 ± 0,05 m Lösungen) folgende Verhältnisse:

	I	II	III
THF	43 %	13 %	44 %
CH ₂ Cl ₂	45 %	44 %	11 %
Benzol	50 %	49 %	1 %

Durch halbstündiges Erhitzen in Toluol (Rückfluß) lagert sich I nahezu vollständig in II um, dieses zerfällt praktisch nicht weiter. II konnte so isoliert und charakterisiert werden (Versuch 7d).



Als Strukturbeweis für II dienen ¹H-NMR-Spektrum (5,3 Hz (9H); 17,6 Hz (6H); 143 Hz (3H); iTMS; Hz; Tieffeld), IR-Spektrum (νSi-O: 1060 cm⁻¹) und vor allem das Massenspektrum (Abb.22,S.149) und sein Vergleich mit dem MS von I (Abb. 1a,S.15)

Der Zerfall von II folgt einem Zeitgesetz 2. Ordnung (Abb. 4 , a und b):

$$-\frac{d [\text{II}]}{dt} = k_2 [\text{II}]^2$$

und zeigt einen starken Lösungsmittelleffekt:

RG in THF > CH₂Cl₂ >> Benzol, Toluol

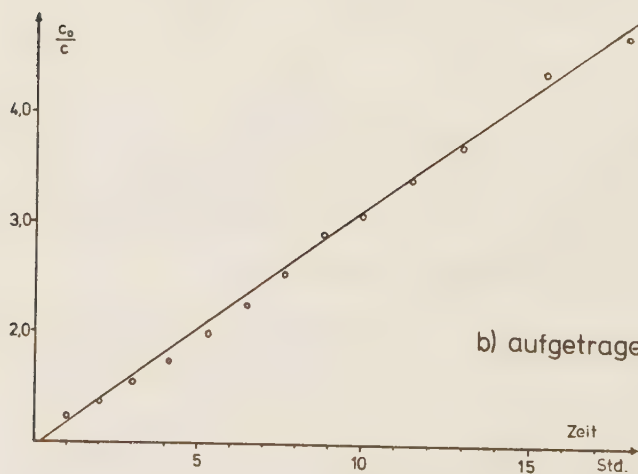
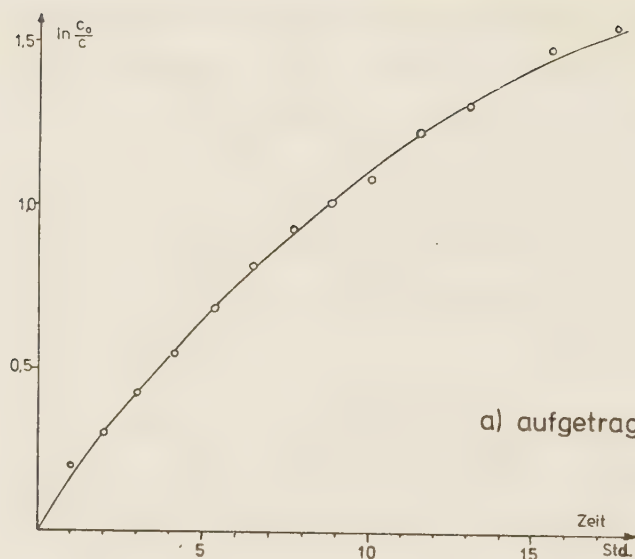


Abb. 4 : Zerfallskinetik von $\text{PhSO}_2\text{OSiMe}_2\text{N(Me)SiMe}_3$

1.3.1.2. Diskussion der Mechanismen

a) Umlagerung I $\rightarrow$ II

Die Merkmale dieser Reaktion - Umlagerung des Moleküls unter Einschlebung einer SiMe_2 -Gruppe in die N-O-Bindung und Ersatz einer SiMe_2 -Gruppe am Stickstoff durch eine Methylgruppe -



findet man bisher bei einem Literaturbeispiel, der irreversiblen thermischen Umlagerung von Tris(silyl)hydroxylaminen^{38)*)}:



Die Reaktion wird als "einmalig sowohl in Silicium- als auch in Kohlenstoffchemie ..., erstes Beispiel einer Einschlebung einer siliciumorganischen Spezies in eine N-O-Bindung^{***)} ... und erster klarer Fall, in dem ein Substituent von Silicium auf Stickstoff übertragen wird^{***)} ..." beschrieben.

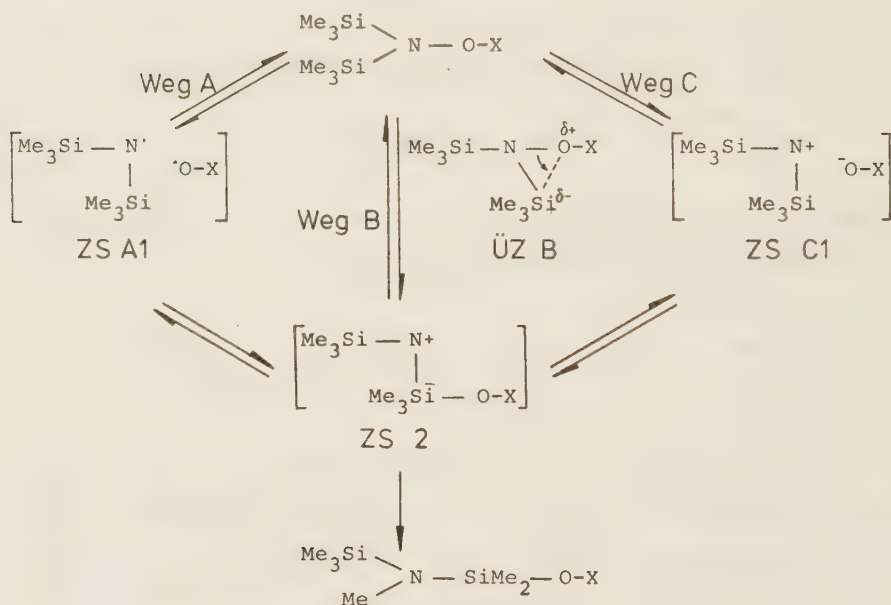
Da zudem Reaktionsordnung und Lösungsmittelleffekt mit unseren Befunden übereinstimmen, dienten uns die von R. West et al.³⁸⁾³⁹⁾ postulierten Mechanismen als Grundlage für eigene Überlegungen.

*) Eine ähnliche Reaktion konnte weder bei O-Alkyl-³⁹⁾ noch bei N-Alkyl-bis(silyl)hydroxylaminen⁴⁰⁾ gefunden werden.

**) Es gibt eine entsprechende Einschlebung in eine O-O-Bindung⁴¹⁾ bei Silyl-alkyl-peroxiden: $\text{ArMe}_2\text{Si-O-O-CAR}_3 \rightarrow \text{Ar-O-SiMe}_2\text{-O-CAR}_3$.

***)) Man weiß inzwischen, daß bei allen Reaktionen, bei denen $\text{R}_3\text{Si-N}$ entsteht, solche (Si $\rightarrow$ N)-R-Wanderungen stattfinden⁴²⁾⁴³⁾. Vor 1975 war allerdings nur eine Reaktion dieses Typs bekannt⁴⁴⁾, nämlich $2 \text{ Ph}_3\text{SiN}_3 \xrightarrow{680^\circ\text{C}} \{\text{Ph}_2\text{Si-NPh}\} + 2 \text{ N}_2$.

Dabei handelt es sich im wesentlichen um drei Vorschläge, die in Schema 2 als Wege A,B und C bezeichnet sind.



Schema 2: Umlagerung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOX}^{*)}$, Wege A,B,C

Der Zweistufenmechanismus (Weg B), 1971 von Boudjouk und West postuliert³⁸⁾, ist nicht in Einklang mit der Tatsache, daß verschieden substituierte Tris(silyl)hydroxylamine zwar ver-

*) Der Substituent am Sauerstoff ist mit X bezeichnet; bei West ist $\text{X} = \text{SiMe}_3$, in unserem Fall ist $\text{X} = \text{SO}_2\text{Ar}$. Für $\text{X} = \text{Alkyl}$ gibt es, wie erwähnt, keine vergleichbare Reaktion.

schiedene Produkte ergeben, die Reaktionsgeschwindigkeit aber etwa gleich ist. Ersatz der N-gebundenen Me_3Si -Gruppe durch $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{PhMe}_2\text{Si})$ führt ausschließlich zum N-H (N-Ph)-Produkt. Diese strenge Produktkontrolle ($>50:1$) fordert einen Stufenmechanismus, in dem die Wanderung von Me bzw. H (Ph) nicht im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt geschieht, denn H (Ph) sollten mindestens 100x schneller wandern (gefundene $\text{RG} \approx 3:1$). Mit ähnlicher Argumentation wird die Bildung der Zwischenstufe ZS 2 im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ausgeschlossen ^{*)}.

Auch unsere Ergebnisse sprechen gegen die Bildung von ZS 2 im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (Übergangszustand ÜZ B). Die vorübergehende positive Partialladung auf dem Sauerstoff steht in Widerspruch zu der Tatsache, daß Verbindungen mit elektronegativem X rascher umlagern:

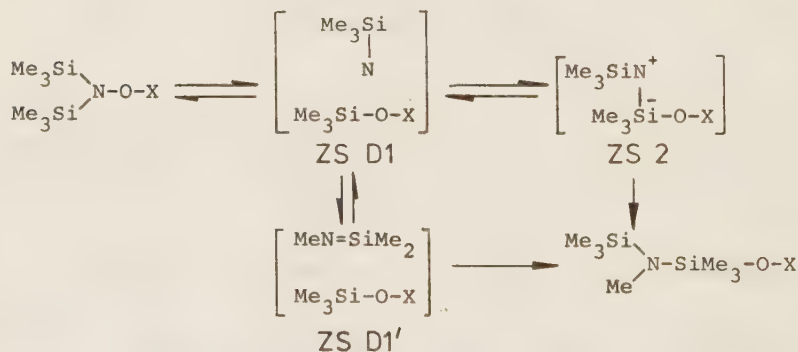
Verbindung	Temperatur	Lösungsmittel	Geschwindigkeitskonstante (sec^{-1})
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOSiMe}_3$	205°C	ohne	$1,16 \cdot 10^{-4}$ 39)
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOSiMe}_3$	205°C	Benzonitril	$1,05 \cdot 10^{-4}$ 39)
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOSiMe}_3$	205°C	Decalin	$1,33 \cdot 10^{-4}$ 39)
$\begin{array}{c} \text{PhMe}_2\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array} \text{NOSiMe}_3$	205°C	ohne	$3,85 \cdot 10^{-4}$ 39)
$\begin{array}{c} \text{HMe}_2\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array} \text{NOSiMe}_3$	205°C	ohne	$3,21 \cdot 10^{-4}$ 39)
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOSO}_2\text{Ph}$	68°C	Benzol	$2,37 \cdot 10^{-4}$
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOSO}_2\text{Ph}$	68°C	Methylenchlorid	$2,59 \cdot 10^{-4}$

Tab. 3: Geschwindigkeit der Umlagerung von Si_2NOX

^{*)} Der fehlende Lösungsmittelleffekt spricht ebenfalls gegen die Bildung von ZS 2 im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

West und Mitarbeiter³⁹⁾ stellen zwei Möglichkeiten für einen Dreistufenmechanismus zur Diskussion (Wege A und C). Die im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebildete Zwischenstufe könnte ein Radikalpaar (ZS A1) oder ein Ionenpaar (ZS C1) sein. Beide Vorschläge sind nicht unproblematisch. So konnten weder Radikalstarter noch -abfänger den Verlauf der Reaktion beeinflussen^{*)}, der fehlende Solvenseffekt spricht gegen den Ionenpaarmechanismus^{*)}.

Angeregt durch Arbeiten von G.Preiner⁴⁵⁾ an Teilchen mit Si-N-Doppelbindung könnte man den Dreistufenmechanismen einen weiteren Vorschlag hinzufügen (Weg D, Schema 3).



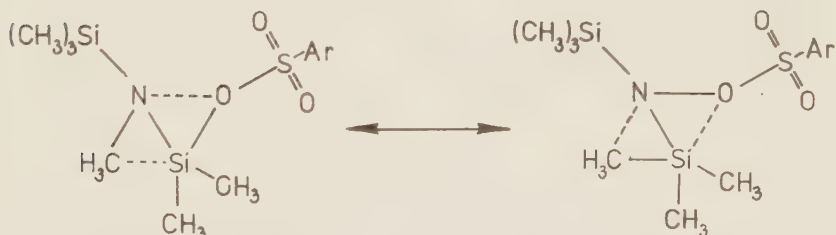
Schema 3: Umlagerung von $\text{ArSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$, Weg D

Er beinhaltet im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Bildung eines reaktiven Teilchens (Silylnitren), welches in der unmittelbaren Nähe^{*)} des Sulfonsäuresilylestere bleibt (ZS D1).

^{*)} Bei allen vorgeschlagenen Zwischenstufen ZS 1 gibt es die Problematik des "tight pair", d.h. man findet nach außen hin keine typischen Reaktionen - ein bei 200°C ungewöhnliches Verhalten.

Als Silylnitren (führt zu ZS 2) oder umgelagert als Iminosilan (ZS D1') erfolgt eine Einschiebung in die Si-O-Bindung^{*)}. Auch für Weg D fehlen uns konkrete Hinweise (z.B. eindeutige Abfangexperimente), sodaß wir letztlich keinen der aufgeführten Mechanismen für befriedigend halten.

Zudem erscheint es nicht zwingend, daß hohe Produktspezifität und geringe RG-Spezifität einen Mehrstufenprozess bedingen. Daher schlagen wir als Weg E einen Einstufenmechanismus mit komplexem Übergangszustand vor.



Üz E

Das Kriterium für die Reaktionsgeschwindigkeit wäre dann die Lösung der Bindungen, während die Einstellung einer bestimmten Konformation (Produktkontrolle) entlang der Reaktionskoordinate vor dem Energiemaximum erfolgt. Nach Trindle und Shillady⁴⁶⁾ läuft die Reaktion auf Weg E als least motion - Prozess unter Phasenerhaltung der höchsten besetzten Molekülorbitale ab.

^{*)} Diese Reaktion wurde von G.Preiner mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ verifiziert⁴⁵⁾.

Zusammenfassend sind in Abb. 5 die Reaktionsprofile der für die Reaktion $I \rightarrow II$ vorgeschlagenen Mechanismen graphisch dargestellt.

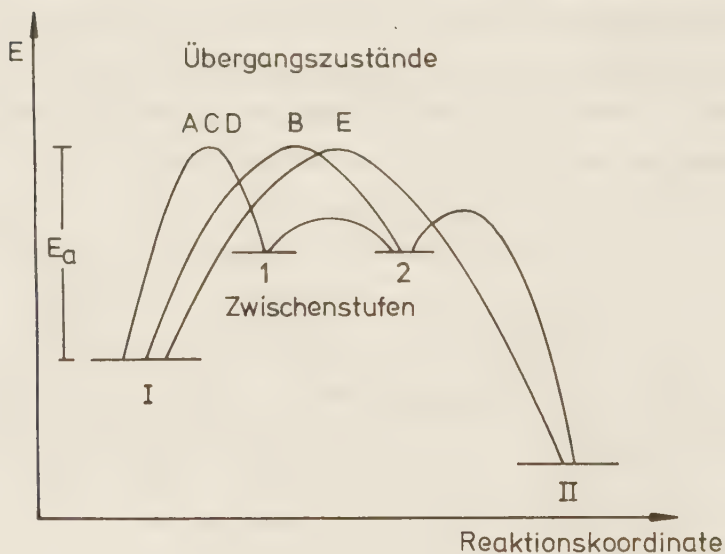
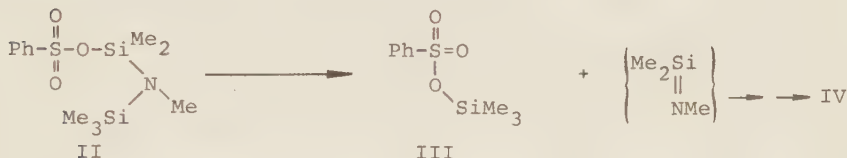


Abb. 5: Reaktionsprofile für die Mechanismen A-E

Man erkennt, daß die Übergangszustände A, C, D der jeweiligen Zwischenstufe ZS 1 ähnlich sein sollten. Die relative Lage von ZS 1 und ZS 2 ist willkürlich gleich gewählt. Aus der Abschätzung der Bindungsenergien von I und II folgt, daß II infolge der neu gebildeten Si-O-Bindung ca. 50 kcal/mol energieärmer ist.

b) Zerfall II $\rightarrow$ III + IV

In Umkehrung der Bildungsreaktion nach Weg D könnte sich II zersetzen zu $\text{PhSO}_2\text{OSiMe}_3$ und Trimethyliminosilan^{*)}, welches rasch dimerisiert^{**)} und trimerisiert.



Gegen diese Vorstellung spricht, daß die Reaktion von II mit Trimethylsilylazid (Versuch 8)



rascher abläuft, als die Thermolyse von reinem II. Sie führt allerdings formal zum gleichen Produkt wie die Reaktion $\{\text{Me}_2\text{Si}=\text{NR}\} + \text{Me}_3\text{SiN}_3$ ^{***)}. Es liegt aber hier wohl eher eine Umsilylierung als eine Abfangreaktion von Iminosilan vor.

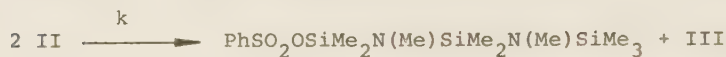
Ein zweites Argument gegen die Entbindung einer Si=N-Spezies (welche rasch weiterreagieren sollte) ist die 2.Ordnung

*) vergl. 47): $\text{FSiMe}_2-\text{N}(\text{t-Bu})\text{SiMe}_3 \xrightarrow{-\text{Me}_3\text{SiF}} \{\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}(\text{t-Bu})\} \rightarrow \text{Dimeres}$
Über kinetische Untersuchungen dieser Reaktion ist nichts bekannt, die Reaktion der Ausgangsverbindung mit Me_3SiX verläuft ebenfalls schneller als ihre Thermolyse!

**) man findet das Dimere nur in Spuren, demgegenüber bei $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ als Hauptprodukt⁴⁸⁾. Allerdings ist die hohe Bildungstendenz von $(\text{Me}_2\text{Si}-\text{NMe})_3$ aus $(\text{Me}_2\text{Si}-\text{NMe})_2$ bekannt⁴⁹⁾, die bei $(\text{Me}_2\text{Si}-\text{NSiMe}_3)_3$ nicht gefunden wird.

***) Die Reaktion wurde von G.Preiner für $\text{R} = \text{SiMe}_3$ verifiziert⁴⁸⁾.

der Zerfallsreaktion. Sie ist mit den stöchiometrischen Koeffizienten von $3 \text{ II} \rightarrow 3 \text{ III} + \text{IV}$ in Einklang zu bringen, wenn man folgende Einzelschritte postuliert:



und



mit

$$-\frac{d[\text{II}]}{dt} = k [\text{II}]^2 + k' [\text{II}] \cdot [\text{II}']$$

Da II' nicht in nennenswerter Konzentration auftritt (im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist kein Signal zu erkennen) gilt das Bodensteinpostulat:

$$\frac{d[\text{II}']}{dt} = k [\text{II}]^2 - k' [\text{II}] [\text{II}'] = 0$$

Eingesetzt ergibt sich für die zeitliche Abnahme von $[\text{II}]$:

$$-\frac{d[\text{II}]}{dt} = k [\text{II}]^2 + k [\text{II}]^2 = 2 k [\text{II}]^2$$

in Übereinstimmung mit der gefundenen Abhängigkeit. Die Geschwindigkeitskonstante für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erhält man aus der experimentell bestimmten (Versuch 7f) durch Division mit 2 :

$$k = 1,65 \cdot 10^{-5} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

Anmerkung: Kondensationsreaktionen zu Cyclosilazanringen bei Systemen $\text{X-SiMe}_2\text{-N(R)-M}$ (X: elektronegativer Rest, M: elektropositiver Rest oder Metall) sind wohlbekannt⁵⁰⁾.

1.3.2. Protolyse

In Kap. 2 wird ein Verfahren zur schonenden Desilylierung von nicht zu basischen Trimethylsilyl-Stickstoffverbindungen beschrieben. Mit Hilfe dieser Methode gelang es, die Trimethylsilylgruppen von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-mesitylsulfonylhydroxylamin unter Erhaltung des übrigen Molekülteils abzuspalten. Sowohl die Abspaltung beider Me₃Si-Gruppen (Versuch 9a) als auch nur einer Me₃Si-Gruppe (Versuch 9b) führt zu einem isolierbaren Produkt:



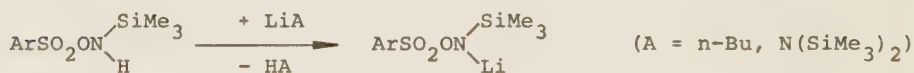
Im Fall der vollständigen Desilylierung ergibt sich so ein neuer Zugang zu O-Mesitylsulfonylhydroxylamin, dessen präparative Möglichkeiten kürzlich in einer Übersicht¹⁵⁾ referiert wurden. Im Vergleich zu den bekannten Synthesen mit nur in stark saurer wässriger Lösung abspaltbaren Schutzgruppen³³⁾⁵¹⁾, (Ausbeute 70-80%, wasserhaltiges Produkt) gelingt die Entfernung der Me₃Si-Gruppen bei -78°C in CH₂Cl₂ auch ohne Säureüberschuß. Bei der (quantitativen!) Isolierung braucht die Temperatur nicht über -20°C erhöht werden. Die mühsame Entfernung des hartnäckig anhaftenden Wassers¹³⁾ von der bei Raumtemperatur langsam zerfallenden Verbindung entfällt.

Im Fall der teilweise Desilylierung entsteht N-Trimethylsilyl-O-mesitylsulfonylhydroxylamin. Es ist thermolabiler als die silylfreie Verbindung und das villsilylierte Derivat.

Bei der Thermolyse der Mono-silyl-verbindung erfolgt zum Teil eine Dismutierung nach:



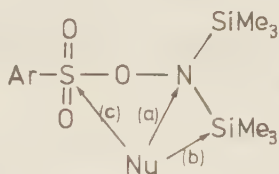
N-Trimethylsilyl-O-mesitylensulfonylhydroxylamin kann mit n-Butyllithium (Versuch 10a) bzw. Lithium-bis(trimethylsilyl)-amid (Versuch 10b) in N-Lithium-N-trimethylsilyl-O-mesitylen-sulfonylhydroxylamid umgewandelt werden:



Bei der nicht aufgeklärten Thermolyse (Versuch 10c) dieser Verbindung entsteht als Hauptprodukt (90 % der löslichen SiMe_3 -Verbindungen) Bis(trimethylsilyl)amin.

1.3.3. Reaktion mit Nucleophilen

N,N-Bis(silyl)-O-arensulfonylhydroxylamine bieten angreifenden Nucleophilen 3 Angriffspunkte (elektrophile Zentren):



Neben dem erwünschten Angriff am positivierten Stickstoff (a)



kann also auch der Angriff am Silicium (b)



sowie am Schwefel (c) erfolgen



Alle Reaktionsmöglichkeiten werden gefunden und im folgenden mit Beispielen belegt.

a) Angriff am Stickstoff

In Tab. 4 sind die Nucleophile zusammengefaßt, die vorwiegend am Stickstoff der N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-arensulfonylhydroxylamine angreifen und somit nach dem Schema der elektrophilen Aminierung in die entsprechenden Bis(trimethylsilyl)amino-verbindungen übergeführt werden:

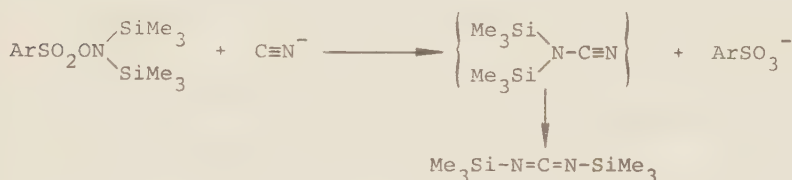
Nucleophil	Produkt	Ausbeute ¹ H-NMR (isoliert)	Versuch
Bu ₄ N ⁺ CN ⁻	Me ₃ Si-N=C=N-SiMe ₃	95% (75%)	11
Bu ₄ N ⁺ SCN ⁻	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{N-S-C}\equiv\text{N} \\ \diagup \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$	77% (64%)	12
MeMgJ	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{N-Me} \\ \diagup \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$	80% (+)	14
MeLi	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{N-Me} \\ \diagup \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$	98% (93%)	16
PhMgBr	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{N-Ph} \\ \diagup \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$	90% (85%)	15
PhLi	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{N-Ph} \\ \diagup \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$	80% (53%)	17
CpLi	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{N-Cp} \\ \diagup \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$	72% (53%)	18
n-BuLi	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{N-n-Bu} \\ \diagup \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$	59% (46%)	19
NaNH ₂	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{N-N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \\ \diagup \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$	10% (+)	21

+) wurde nicht rein isoliert

Tab. 4: Elektrophile Bis(trimethylsilyl)aminierungen

Auf einige der Reaktionen vom Typ(a) soll im folgenden näher eingegangen werden.

Die Reaktion mit Cyanid (eingesetzt wurde das in organischen Lösungsmitteln gut lösliche Tetrabutylammoniumsalz) führt durch den Angriff des C-Atoms^{*)} auf den positivierten Stickstoff im ersten Schritt zu N,N-Bis(trimethylsilyl)aminocyanid (Bis(trimethylsilyl)cyanamid), welches sich augenblicklich umlagert zu Bis(trimethylsilyl)carbodiimid:



Für die 1,3-silatrope Umlagerung Cyanamid - Carbodiimid wurde kürzlich nachgewiesen⁵²⁾, daß ein bei Raumtemperatur mobiles Gleichgewicht besteht,



welches für R = SiMe₃, CMe₃ ganz auf der rechten Seite liegt, sich aber für R = iso-C₃H₇, C₂H₅, CH₃ zunehmend nach links verschiebt. Zur Darstellung von Bis(trimethylsilyl)cyanamid wäre demzufolge ein Verfahren nötig, das bei tieferen Temperaturen zum Ziel führt.

Die Reaktion mit Rhodanid (als Tetrabutylammoniumrhodanid) führt vorwiegend durch den Angriff des Schwefels auf den Stick-

^{*)} spricht für eine Reaktion vom S_N²-Typ und gegen S_N¹ (diese sollte (Me₃Si)₂N-N=C ergeben, eine unter den Reaktionsbedingungen stabile Verbindung⁵³⁾).

stoff des Aminierungsmittels gemäß

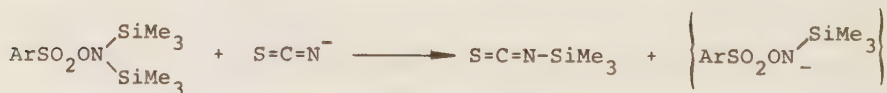


zu Bis(trimethylsilyl)rhodanamin (Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat). Diese Verbindung konnte 1976 erstmals von G.Hübler dargestellt werden⁵³⁾ durch die Reaktion



Von Aminoisothiocyanat wurden einige Organylderivate synthetisiert⁵⁴⁾, u.a. auch durch elektrophile Alkylaminierung⁶⁾ (vergl. auch Versuch 13), der Grundkörper dagegen konnte bisher nur in Lösung nachgewiesen werden⁵⁵⁾. Eine Umsetzung von N-Chlor-bis(trimethylsilyl)-amin mit Rhodanid³⁰⁾ führte wahrscheinlich zu Cl-N=C=S.

Untergeordnet (20%) findet ein Angriff des Rhodanidions mit dem Stickstoff an der Silylgruppe des Aminierungsmittels statt und führt zur Bildung von Trimethylsilylthiocyanat:



Zum Zerfall des entstehenden Anions vergl. 1.3.2. .

Die Reaktion mit Lithiumorganyle und Grignardverbindungen führt in der Regel in guten bis sehr guten Ausbeuten zu Organyl-bis(trimethylsilyl)aminen:



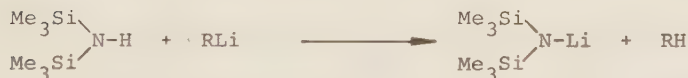
R = Me, Ph, n-Bu, C₅H₅

M = Li, MgHal

Infolge einer - offenbar radikalischen - Nebenreaktion findet man stets auch Bis(trimethylsilyl)amin:



Dazu entsteht in wechselnder Ausbeute Lithium-bis(trimethylsilyl)amid:



Als Sonderfall findet man bei n-Butyllithium folgende Nebenreaktion:



d.h. n-BuLi greift untergeordnet auch an der Trimethylsilylgruppe an.

Kein Aminierungsprodukt findet man bei der Umsetzung mit tert-Butyllithium (Versuch 20). In Pentan entstehen in quantitativer Reaktion Bis(trimethylsilyl)amin und iso-Buten:



In THF wird Bis(trimethylsilyl)amin rasch lithiiert



sodaß bei äquimolarem Ansatz die Hälfte des Aminierungsmittels unverändert bleibt.

Den präparativen Wert der N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-aren-sulfonylhydroxylamine demonstriert u.a. die Umsetzung mit Cyclopentadienyllithium:



Wir erhielten so das nach unserem Wissen erste Aminocyclopentadien^{*)}. Möglicherweise eröffnet sich ein allgemeiner Zugang zu N,N-Bis(trimethylsilyl)enaminen, die als maskierte N-unsubstituierte Enamine ihrerseits von präparativem Interesse sind⁵⁶⁾. Neben einer Darstellungsmöglichkeit für Mono (trimethylsilyl)-enamine⁵⁷⁾ wurde bisher eine Synthese für Bis(trimethylsilyl)-enamine beschrieben⁵⁶⁾.

*) Im Arbeitskreis Boche gelang der ¹H-NMR-spektroskopische Nachweis des offensichtlich wesentlich instabileren Dimethylaminocyclopentadiens.

Bis(trimethylsilyl)amino-cyclopentadien ist frisch destilliert eine farblose Flüssigkeit mit K_p $45^{\circ}\text{C}/0,5$ Torr. Es ist im Kühlschrank (-30°C) wochenlang haltbar, bei Raumtemperatur verwandelt es sich im Verlauf einiger Tage in ein wachsartiges, unlösliches Polymerprodukt.

Die Struktur der Verbindung folgt aus Massenspektrum und IR-Spektrum (S.169), vor allem aber aus dem ^1H -NMR-Spektrum:

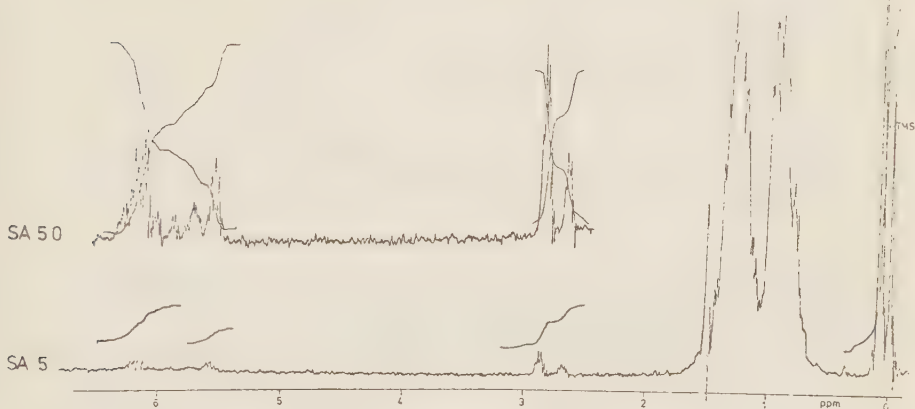
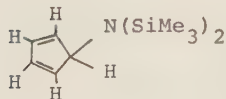


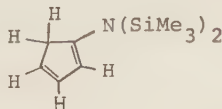
Abb. 6: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{CpN}(\text{SiMe}_3)_2$ (Pentan)

Man erkennt, daß die Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppe nicht an einem gesättigten C-Atom stehen kann, sondern daß die Verbindung als Enamin vorliegen muß:



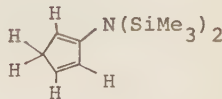
4 olefinische H

1 gesättigtes H



3 olefinische H

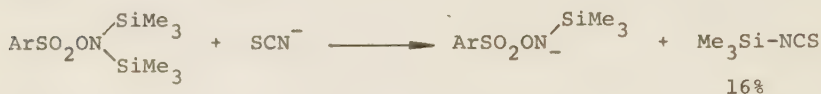
2 gesättigte H



Das ^1H -NMR-Spektrum ändert sich nicht zwischen -60 und $+80^{\circ}\text{C}$.

b) Angriff am Silicium

Als Nebenreaktion bereits erwähnt wurde der Angriff an der Silylgruppe von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-arensulfonylhydroxylaminen bei der Reaktion mit Rhodanid (Versuch 12)



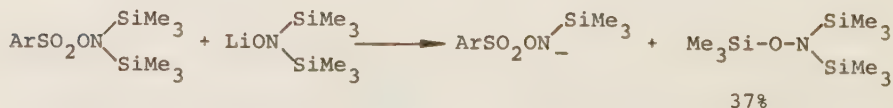
und mit n-Butyllithium (Versuch 19)



Des weiteren findet man den nucleophilen Angriff am Silicium bei Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (Versuch 24)



und bei Lithium-bis(trimethylsilyl)hydroxylamid (Versuch 28)



Das jeweils entstehende Anion zerfällt in bisher nicht geklärter Weise vorwiegend unter Bildung von Bis(trimethylsilyl)amin (Versuch 10c)



c) Angriff am Schwefel

Ein Angriff am Schwefel der Sulfonylgruppe führt bei der Reaktion von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-arensulfonylhydroxylaminen mit Lithium-diorganylamiden zu Arensulfonamiden (Versuche 20-22):



$\text{NR}_2 = \text{NMe}_2, \text{NEt}_2, \text{Piperidyl}$

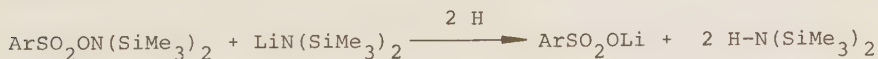
Man findet allerdings kein Lithium-bis(trimethylsilyl)hydroxylamid, sondern isoliert Tris(trimethylsilyl)hydroxylamin.

Hauptreaktion bei der Umsetzung von Lithiumdiorganylamiden mit $\text{ArSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ ist einmal mehr die unerwünschte "fehlgeleitete radikalische N-Wurtz-Synthese":



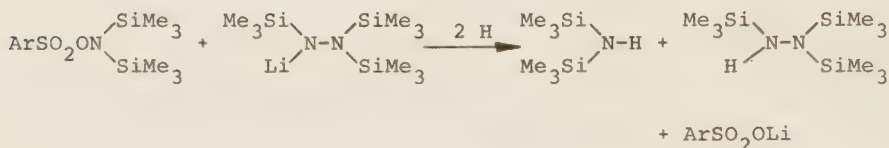
Bis(silyl)aminierungsversuche an silylierten Amiden und Hydraziden

Die Reaktion von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-arensulfonylhydroxylamin mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (Versuch 24) läuft zu 80% ab nach:

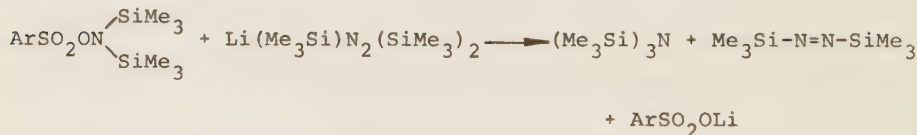


Die Nebenreaktion zu Tris(trimethylsilyl)amin wurde als Angriff des Amid-ions am Silicium bereits erwähnt.

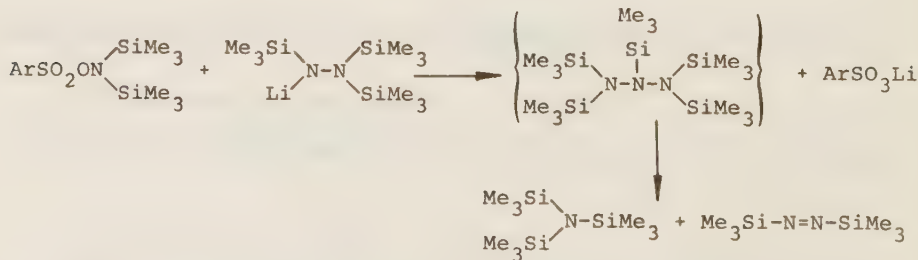
Die Reaktion mit Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid (Versuch 26) liefert zu 53% Tris(trimethylsilyl)hydrazin neben Bis(trimethylsilyl)amin als Produkt der entsprechenden Reaktion:



Daneben erfolgt zu 20% eine Oxidation zu Bis(trimethylsilyl)-diimin:

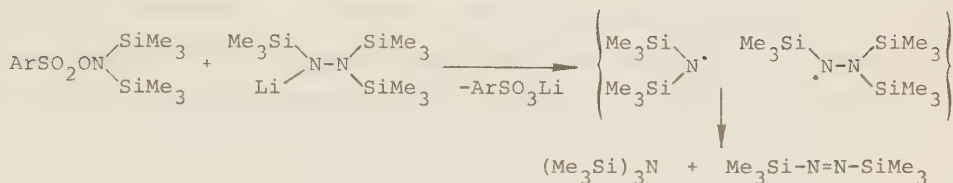


Diese Reaktion könnte möglicherweise über Pentakis(trimethylsilyl)triazan verlaufen.

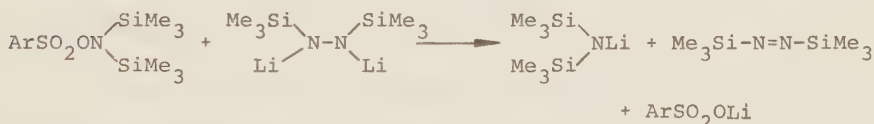


Wahrscheinlicher aber ist ein radikalischer Reaktionsweg (die "Bruchstücke" des Triazans reagieren unter Silylgruppenüber-

tragung zu den gefundenen Produkten:

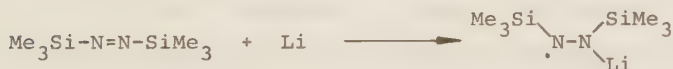


Die Reaktion mit Dilithium-bis(trimethylsilyl)hydrazid (Versuch 27) führt zu Bis(trimethylsilyl)diimin und Lithium-bis(trimethylsilyl)amid:

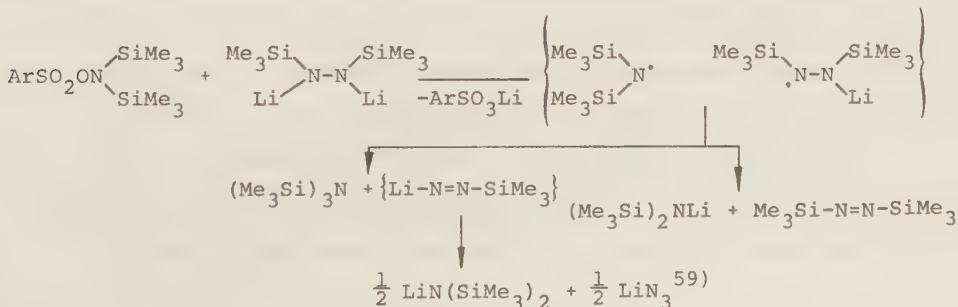


Daneben entsteht Tris(trimethylsilyl)amin.

Vorübergehend tritt bei -78°C eine schokoladenbraune Farbe auf, charakteristisch für das Bis(trimethylsilyl)diimin-Radikalanion⁵⁸⁾, das auch bei der Reduktion von Bis(trimethylsilyl)diimin mit Lithium gefunden wird:



Man könnte demzufolge den Reaktionsverlauf wie folgt formulieren:



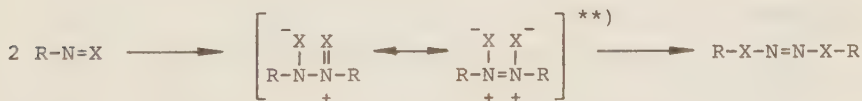
Bei der Umsetzung von $\text{ArSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ mit silylierten Amiden und Hydraziden bilden sich offenbar in allen Fällen Radikale $\text{N}_m(\text{SiMe}_3)_n^{\cdot}$. Diese können unter H-Abstraktion oder Silylgruppenübertragung zu den gefundenen Produkten abreagieren.

2. Darstellung und Eigenschaften von Silylderivaten des Tetrazens, Hydroxy-triazens und Dihydroxy-diazens

Beim Übergang von einem Stickstoffwasserstoff N_mH_n zu seinem Trimethylsilylderivat $\text{N}_m(\text{SiMe}_3)_n$ beobachtet man im allgemeinen folgende Eigenschaftsveränderungen: Abnahme der Flüchtigkeit, Abnahme der N-Basizität, Einebnung des Stickstoffs, Veränderung des optischen Spektrums ⁶¹⁾, Stabilisierung thermolabiler Verbindungen. Die Änderungen sind jedoch im allgemeinen nur gradueller und nicht prinzipieller Art, sodaß sich Silylderivate von Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs, aber auch des Sauerstoffs und Schwefels als chemische Modelle für die unsubstituierten Grundkörper eignen, vor allem, wenn diese thermolabil und nicht oder nur schwer darstellbar sind.

In diesem Zusammenhang sei erinnert an Diimin⁶³⁾ und dessen Mono-organylderivate⁶⁴⁾, 1-Phenyl-triazen⁶⁵⁾, Tetrazen⁶⁵⁾ und dessen Trimethylderivat⁶⁷⁾, Halogenamine²⁵⁾, Pseudohalogenamine⁶⁸⁾, Sulf-oxylsäure⁶⁹⁾, Thiohydroxylamin⁷⁰⁾, Polysulfane⁷¹⁾ u.s.w.. Dabei sind die Trimethylsilylderivate den unsubstituierten Verbindungen in der Regel im chemischen Verhalten ähnlicher als die Organylderivate. Das bezieht sich insbesondere auf Thermolyse- und Umlagerungsreaktionen, da die Trimethylsilylgruppe ähnliche Wandereigenschaften aufweist wie Wasserstoff^{*}). Für gleichartige Prozesse gilt, daß die Me₃Si-Gruppe schneller wandert als H⁷⁴⁾ dafür aber sehr empfindlich auf sterische Effekte reagiert.

Die Verwandtschaft von unsubstituierten und silylsubstituierten Verbindungen zeigt sich auch in der Dimerisierungsreaktion von Azo- und Nitrosoverbindungen R-N=X (X=NR,O) mit wanderfreudiger Gruppe R (=H,SiMe₃, GeMe₃):



Schema 4: Dimerisierungsreaktion zu Azoverbindungen

*) Zu den für Wasserstoff (Organylgruppen) "erlaubten" Wandermöglichkeiten⁷²⁾ haben Silylgruppen allerdings zusätzliche Wege. So laufen z.B. 1,2-dyotrope Si-Wanderungen bei Einbeziehung der d-Orbitale unter Phasenerhaltung der höchsten besetzten MOs ab⁷³⁾, für H (Organyl) ein thermisch verbotener pericyclischer Prozess.

**) Organische Nitrosoverbindungen - nicht aber organische Azoverbindungen - stehen ebenfalls im Gleichgewicht mit ihren Dimeren.

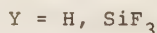
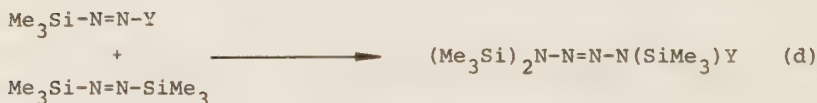
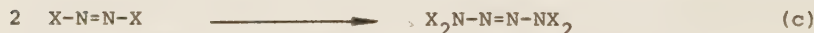
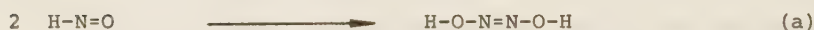
Als Beispiele dafür seien genannt:

die lang bekannte Dimerisierungsreaktion von Hyposalpetriger Säure (a)⁷⁵⁾,

die Bildung von Tetrazenen aus Diazeniumionen (b)⁸⁶⁾,

die Dimerisierung von Bis(trimethylsilyl)diimin⁷⁶⁾, Bis(trimethylgermyl)diimin⁷⁷⁾, Diimin⁷⁹⁾ (c) .

und die Co-Dimerisierung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit Trimethylsilyldiimin⁷⁸⁾ und Trifluorsilyl-trimethylsilyl-diimin⁸³⁾ (d):



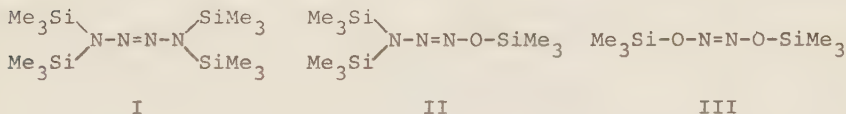
Wie dem nachfolgenden zu entnehmen ist, haben wir auch Bis(trimethylsilyl)hyponitrit nach diesem Prinzip dargestellt (Versuch 34):



Eine Co-Dimerisierung von Nitrososilan und Azosilan gelang bisher nicht (Versuch 35). Sie wurde von G.Schwenk postuliert⁸⁰⁾, da er die Thermolyseprodukte (vgl.Versuch 39) eines möglicherweise gebildeten Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazens fand:



Die Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N=N=N-O-SiMe}_3$ gelang uns auf anderem Weg und wird im folgenden zusammen mit der Darstellung der hydridisosteren Verbindungen



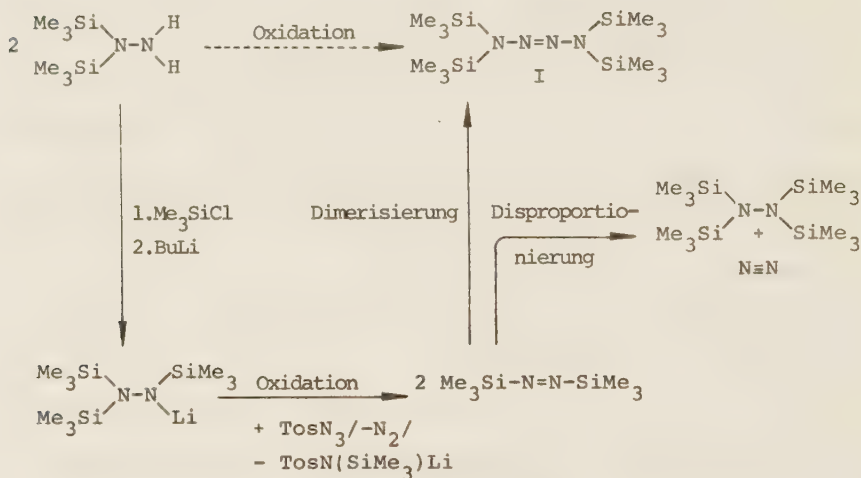
beschrieben. Im Anschluß an die Darstellung soll über physikalische und chemische Eigenschaften von I-III berichtet werden.

2.1. Darstellung

2.1.1. Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen (I)

Organisch substituierte Tetrazene sind durch Oxidation von 1,1-Bis(organyl)hydrazin in hohen Ausbeuten zugänglich⁸⁴⁾. Bis(trimethylsilyl)hydrazin läßt sich demgegenüber nicht auf diesem direkten Weg sondern nur auf einem Umweg über Lithium-

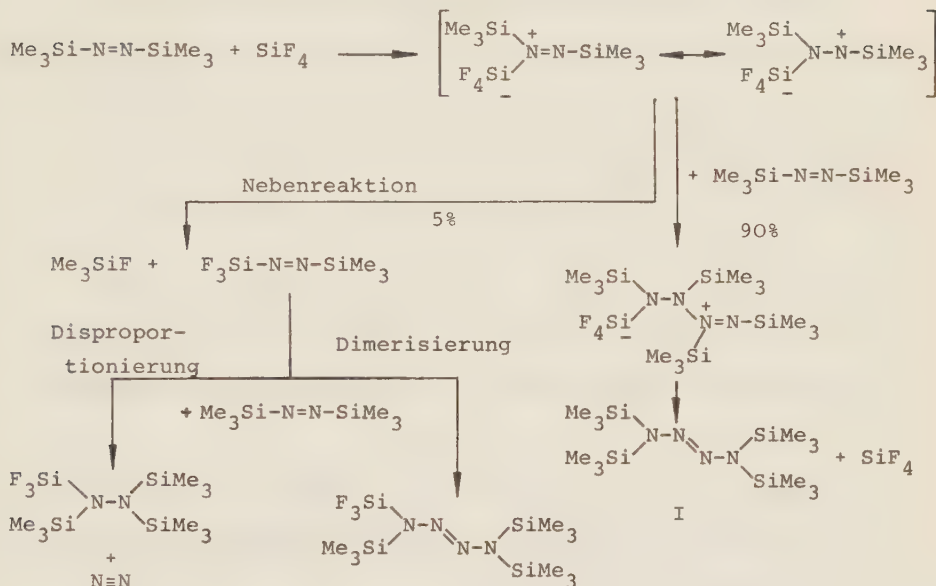
tris(trimethylsilyl)hydrazid und Bis(trimethylsilyl)diimin zu I oxidieren⁷⁶⁾ (vgl. auch S. 95):



Die Dimerisierung des Azosilans erfolgt auf Kosten der Verbindungsdisproportionierung mit steigender Temperatur zunehmend bevorzugt, beträgt aber selbst bei 150°C nur etwa 20%. Unter dem katalytischen Einfluß von Siliciumtetrafluorid geht Bis-(trimethylsilyl)diazon jedoch bereits unterhalb 0°C bis zu 90% in I über⁸²⁾ (Musteransatz Versuch 30). Die katalytische Wirkung des SiF₄ beruht wohl darauf, daß es als Lewissäure mit Me₃Si-N=N-SiMe₃ (hellblau) ein bei tiefer Temperatur stabiles Säure-Base-Addukt (tiefblau^{*}) bildet, das sich seinerseits an

^{*}) Durch die Absenkung des höchsten n-Orbitals wird der n→π^{*}-Übergang, der bei Me₃Si-N=N-SiMe₃ im Infraroten liegt⁸⁵⁾, hypsochrom verschoben.

nicht komplexiertes $\text{Me}_3\text{Si-N=N-SiMe}_3$ addieren kann ^{*)}:

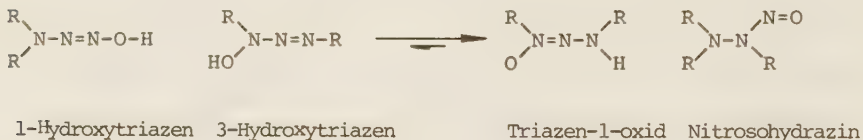


Die Bildung der SiF_3 -haltigen Nebenprodukte lässt sich damit erklären, daß gemäß obigem Reaktionsschema ⁸⁷⁾ das SiF_4 -Addukt auch irreversibel in Me_3SiF und $\text{F}_3\text{Si-N=N-SiMe}_3$ zerfallen kann, wobei das neue Azosilan seinerseits mit $\text{Me}_3\text{Si-N=N-SiMe}_3$ unter Disproportionierung und Dimerisierung abreagiert.

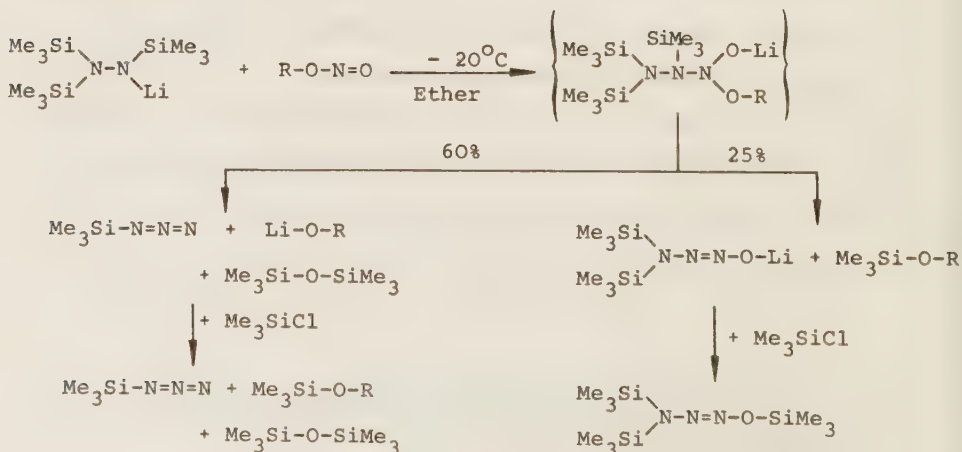
^{*)} man vergleiche die über $\text{R}_2\text{N}^+=\text{NH}$ verlaufende Oxidation von 1,1-Bis(organyl)hydrazinen in saurer Lösung ⁸⁶⁾.

2.1.2. Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazen (II)

Bisher wurde unseres Wissens keine Verbindung mit 1-Hydroxytriazengerüst beschrieben. Auch 3-Hydroxy-triazene erwiesen sich nach neueren Untersuchungen als Triazenoxide⁸⁸⁾. Weitere Konstitutionsisomere mit N-N-N-O-Gerüst liegen in den Nitrosohydrazinen vor⁸⁹⁾.



Die Synthese von Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazen (II) gelang uns durch Kondensation von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit Alkylnitrit (Versuch 31):



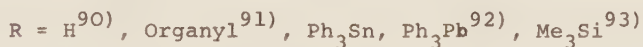
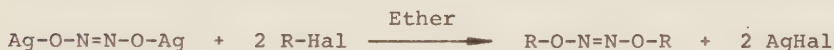
R = Et, iso-Amyl

II

Als unerwünschte Produkte entstehen bei der Reaktion vorwiegend die Thermolyseprodukte von II, obwohl die Verbindung für sich bei -20°C nur außerordentlich langsam thermolysiert (vgl. Versuch 39). Das Auftreten von Tris(trimethylsilyl)hydrazin weist wohl auf eine radikalische Nebenreaktion hin.

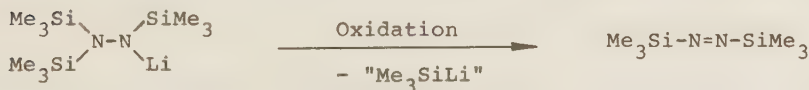
2.1.3. Bis(trimethylsilyl)hyponitrit (III)

Ester der Hyposalpetrigen Säure und die freie Säure selbst werden allgemein durch Umsetzung des Silbersalzes mit dem entsprechenden Organyl- oder Element-halogenid dargestellt:



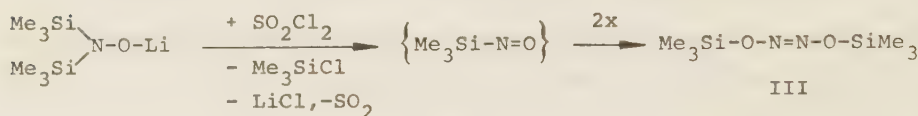
Dieses Verfahren birgt in sich stets die Gefahr einer unkontrollierten Zersetzung, da bekanntlich Schwermetalle wie Silber den ^{*)} Zerfall von Polystickstoffverbindungen zu katalysieren vermögen.

Ohne Anwesenheit von Schwermetallen gelingt nunmehr die Synthese von III nach folgendem Verfahren: Entsprechend der Oxidation von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid



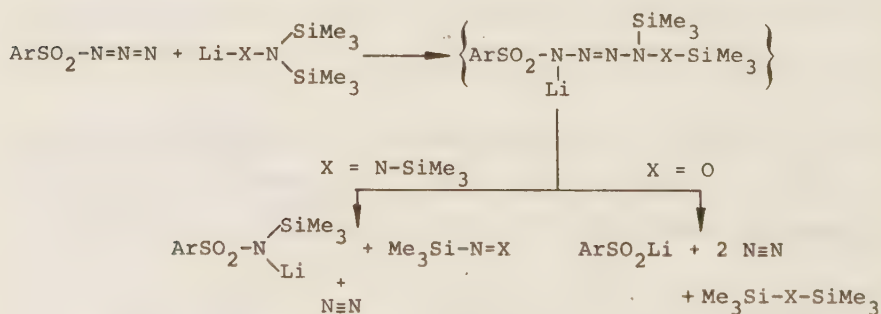
*) So explodierte eine größere nach dieser Methode von G. Ziegler dargestellte Menge III (ca. 10 mmol) mit erschreckender Heftigkeit!

oxidiert man Lithium-bis(trimethylsilyl)hydroxylamid mit Sulfurylchlorid (Versuch 34):



Nitrososilan tritt dabei offenbar nicht in nennenswerter Konzentration auf (kein neues Signal im ^1H -NMR-Spektrum, eine vorübergehende Gelbfärbung geht wohl auf längerlebige Radikale zurück, wie sie bei der Oxidation von Hydroxylaminderivaten beschrieben werden⁹⁴⁾).

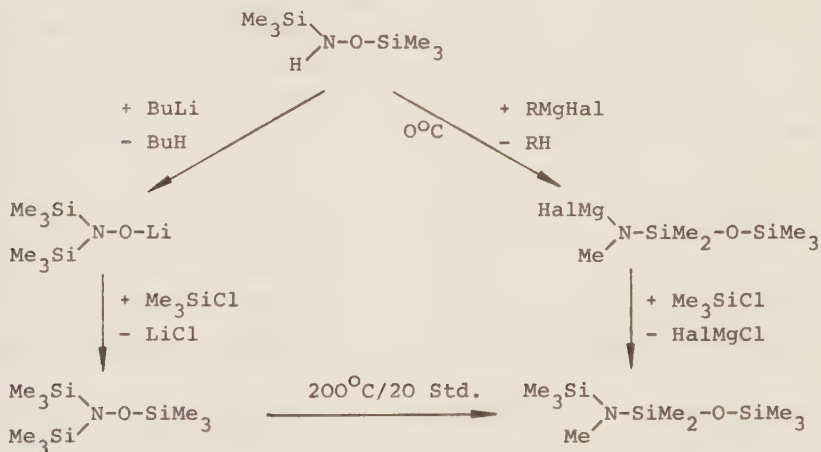
Arensulfonylazide, die im Fall des Lithium-hydrazids optimalen Oxidationsmittel⁹⁵⁾, führen im Fall des Lithium-hydroxylamids nur zu Hexamethyl-disiloxan und Stickstoff (Versuch 32). Offensichtlich zersetzen sich die anzunehmenden "Primäraddukte" in verschiedener Weise:



Hexachloräthan, das zur schonenden Oxidation von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ ebenfalls Anwendung fand²⁶⁾, wirkt bis zur Temperatur des siedenden Ethers nicht auf $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-OLi}$ ein (Versuch 33).

2.1.4 Neue Anionische Umlagerung von Bis(silyl)hydroxylamin

Im Zusammenhang mit Oxidationsversuchen an Bis(trimethylsilyl)hydroxylamin bzw. dessen Salzen hatten wir vor, ein "Grignardsalz" $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOMgHal}$ entsprechend*) dem bekannten Lithiumsalz $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOLi}^{96)}$ zu präparieren. Die dabei isolierte Verbindung erwies sich überraschenderweise als Isomeres der gesuchten Substanz, wie die Umsetzung mit Trimethylchlorsilan zeigte (die Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOLi}$ mit Me_3SiCl ergibt erwartungsgemäß $\text{Tris(trimethylsilyl)hydroxylamin}^{96)}$):



$\text{RMgHal} = \text{PhMgBr}$ (Versuch 36), MeMgJ (Versuch 37)

Die Umlagerung der Grignard-Verbindung erfolgt bei um 200° tieferen Temperaturen als die Umlagerung der Me_3Si -Verbindung³⁹⁾, die in Kap.1.3.1. ausführlich beschrieben wurde.

*) Im Falle der Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si}(\text{H})\text{N}-\text{O}-\text{SiMe}_3$ mit BuLi findet eine anionische $\text{O} \rightarrow \text{N}$ -Si-Wanderung statt³⁶⁾.

2.2. Physikalische Eigenschaften

Die physikalischen Eigenschaften von I, II und III sind nebst ^1H -NMR- und UV-Spektren in Tab. 5 zusammengefaßt. Schwingungsspektren von II sowie III sind zusammen mit denen der "azologen"*) Verbindungen auf S. 56 und 57 aufgeführt. (Spektren von I siehe⁸³⁾). Anschließend folgen einige Bemerkungen zum Massenspektrum von II, Abb.7 (Massenspektrum von I siehe⁸³⁾, III siehe⁸¹⁾) und zur Röntgenstruktur von I, Abb.8. Eine Röntgenstrukturbestimmung von II und III liegt bisher nicht vor.

		$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ I	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_3\text{O}$ II	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{O}_2$ III
Mol.-Gew.		348,8	277,5	206,4
Fp.		46°C	10°C	32°C
Kp. (HV)		40°C	35°C	35°C
^1H -NMR	Benzol	16,7	14,1 (18H); 13,0 (9H)	9,8
(i-TMS, Hz, Tieffeld)	Ether	12,3	13,5 (18H); 12,6 (9H)	14,6
UV λ_{max} [nm] (ε)		293 (5500)	242 (3450)	259 (1100)
Pentan		254 (9700)	266 (Schulter)	

Tab.5: Physikalische Eigenschaften von $(\text{Me}_3\text{Si})_n\text{N}_n\text{O}_{4-n}$

*) Als "Azologe" könnte man Verbindungen bezeichnen, die sich um $-\text{N}=\text{N}-$ in der Kettenlänge unterscheiden in Anlehnung an das "Vinylogie"-prinzip in der organischen Chemie.

IR-Spektren: von Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazen, 1-Methoxy-bis(trimethylsilyl)triazen (Darstellung S. 79) und zum Vergleich Tris(trimethylsilyl)hydroxylamin³⁵⁾ (Angaben in cm^{-1})

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}-\text{OSiMe}_3$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}-\text{OMe}$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{OSiMe}_3$	Zuordnung
2960 s	2960 s	2965 s	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
2905 w	2940 w, sh 2900 w 2820 vw	2910 w	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
1462 w	1487 vw 1460 w	-	$\nu \text{N}=\text{N}$
1440 vw 1405 w	1435 vw 1400 w	1440 w 1410 w	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$
1253 vs	1250 vs	1263 vs	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
1115 s	1110 s	-	$\nu \text{N}-\text{N}$
-	1042 s	-	$\nu \text{C}-\text{O}$
1025 vs 924 s, sh	1015 vs 975 w	974 vs	$\nu_{\text{as}} \text{SiNSi}$ + $\nu \text{N}-\text{O}$
900 s	890 m	-	ξKette
845 vs	860 vs 845 vs 822 s	849 vs	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$ und νSiO
758 m	760 m	768 m	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
-	-	713 m	$\nu \text{SiO}^*)$
688 w	688 w	687 s	$\nu_{\text{as}} \text{SiC}_3$
655 w	-	650 vw	$\nu_{\text{s}} (\text{O})\text{SiC}_3$
622 w	622 w	622 m	$\nu_{\text{s}} (\text{N})\text{SiC}_3$
530 vw	525 m	514 w	$\nu_{\text{s}} \text{SiNSi}$

Intensitäten: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter

*) Bei der Zuordnung der SiO -Valenzschwingung bestehen Schwierigkeiten.
In ³⁵⁾ wird die Zuordnung dieser Schwingung ausführlich diskutiert.

IR- und Raman-Spektren von Bis(trimethylsilyl)hyponitrit und Bis(trimethylsilyl)peroxid⁹⁷⁾ (Angaben in cm^{-1})

$\text{Me}_3\text{Si-O-N=N-O-SiMe}_3$		$\text{Me}_3\text{Si-O-O-SiMe}_3$		Zuordnung	
IR	RA	IR	RA		
2964 m	2965 vs	2975 m	2961 s	ν_{as}	CH_3
2903 vw	2910 vs	2901 vw	2904 s	ν_{s}	CH_3
-	1525 s total polarisiert	-	-	ν	N=N
-	1495 s teilw. polarisiert	-	-		
1414 vw	1412 m	1449 vw 1408 vw	1410 s	δ_{as}	CH_3
1263 sh	1268 w	1260 sh	1261 s	δ_{s}	CH_3
1252 s	1255 vw	1250 s	1250 vw		
-	1055 m	-	-		
1000 s ^{*)}	-	-	-	ν_{as}	N-O
-	-	942 vw	943 s	ν_{s}	O-O
-	915 vw	-	-	ν_{s}	O-N
845 vs	850 vw	844 vs	843 m	δ_{as}	CH_3
768 s	788 m	738 m	-	ν_{as}	Si-O
754 s	760 vs	753 w	746 m	δ_{s}	CH_3
....					

Intensitäten: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel,
s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter

^{*)} 995 cm^{-1} bei $\text{Me}_3\text{C-O-N=N-O-CMe}_3$ ⁹¹⁾

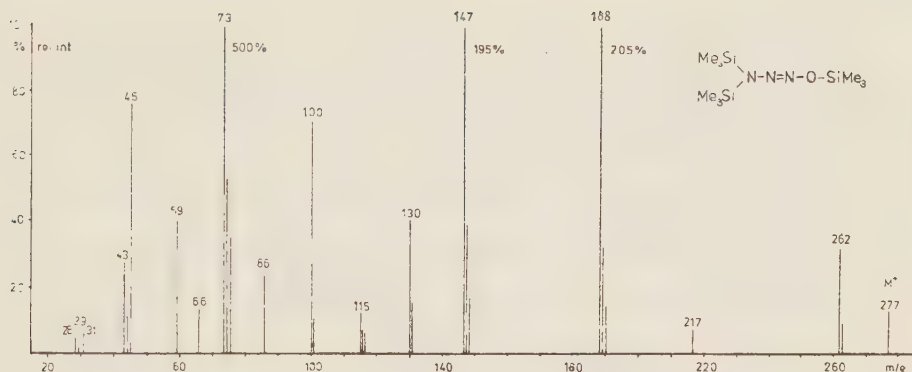
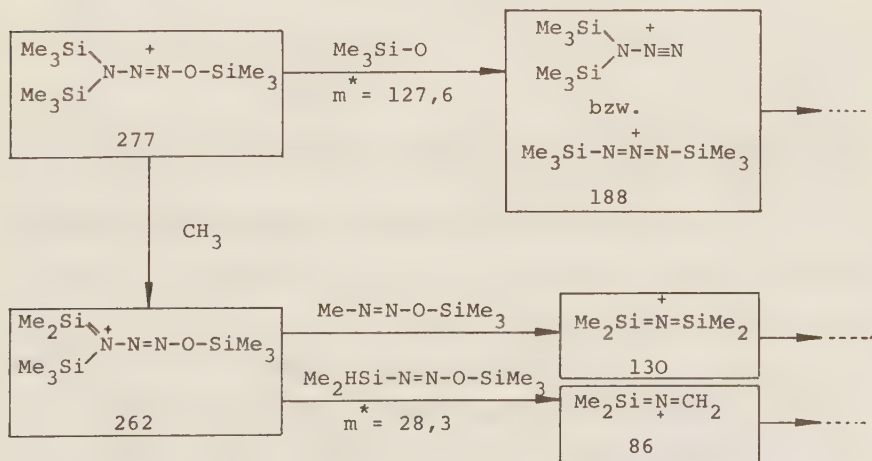


Abb.7: Massenspektrum von Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazen (70eV)

Einleitende Zerfallsschritte zu bekannten³⁷⁾ Si-N-Bruchstücken:



Die beiden Zerfälle vom Bruchstück (M-15)⁺ aus findet man auch bei anderen elektronegativ substituierten Bis(trimethylsilyl)-aminderivaten (siehe S. 17)

Struktur der Verbindungen I-III:

Im Arbeitskreis von M.Veith konnte durch Röntgenstruktur-analyse die Molekül- und Kristallstruktur von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen erarbeitet werden⁹⁸⁾:

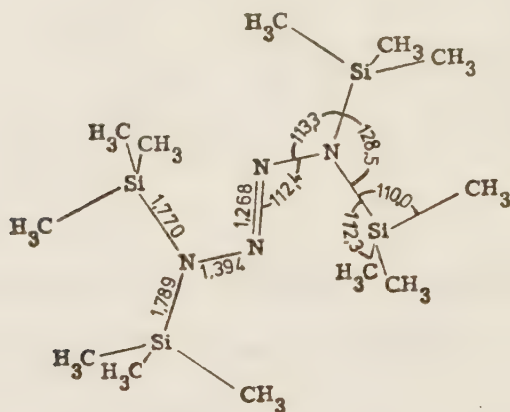


Abb.8: Molekülstruktur von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen

Die vier Stickstoff- und die vier Siliciumatome liegen nahezu in einer Ebene und sind von einem Kranz ineinander verzahnter Methylgruppen eingeschlossen (Symmetrie C_{2h}). Die N-N-Einfachbindungen sind etwas verkürzt (gegenüber Hydrazin um 0,06 Å), die N-N-Doppelbindung ist etwas verlängert (gegenüber organischen Azoverbindungen um 0,03 Å), die Si-N-Bindung ist die längste, die bisher bei planaren Hexamethyldisilazylgruppen gefunden wurde⁹⁸⁾.

Zur Deutung der gefundenen Bindungslängen stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung:

- a) Eine Delokalisierung der π -Elektronen (4π , 6 Elektronensystem) über die gesamte Stickstoffkette, stabilisiert durch freie d-Orbitale am Silicium. Es sei schon hier darauf hingewiesen, daß sich bezüglich der π -Konjugation in Tetrazen N_4H_4 Berechnungen von R.Ahlrichs⁹⁹⁾ und von J.Kroner¹⁰⁰⁾ widersprechen.
- b) Die n-Orbitale an N(1) (p-Orbital) und an N(2) (sp^2 -Orbital) stehen orthogonal⁹⁸⁾, ihre Abstoßung ist minimal, die N(1)-N(2)-Bindung aber besteht aus der günstigen Kombination zweier sp^2 -Orbitale^{*)}.
- c) Die Verlängerung der Doppelbindung wird durch die elektronegative Substitution bewirkt^{**)}.
- d) Die p_π -d π -Rückbindung, obgleich als Erklärung für die Planarität von N(1) verwendet¹⁰⁷⁾ drückt sich nicht in einer signifikanten Bindungsverkürzung der Si-N-Bindung aus⁹⁸⁾.
- e) Die langen Si-N-Bindungen sind eine Folge der sterischen Verhältnisse. Darauf deuten auch die auffallend großen Unterschiede in den Bindungslängen Si(1)-N(1) und Si(2)-N(1) hin.
- f) Die unterschiedlichen Si-N-Abstände und Si-C-Abstände (hier nicht aufgeführt) können auf den stereochemischen Einfluß der freien Elektronenpaare zurückgeführt werden⁹⁸⁾.

*) vgl. Diformylhydrazin (sp^2-sp^2 : 1,392 Å)¹⁰¹⁾.

**) So M.Veith⁹⁸⁾; vgl. demgegenüber Me-N=N-Me (1.254 Å) und $F_3C-N=N-CF_3$ (1.219 Å)¹⁰²⁾ sowie H-N=N-H¹⁰³⁾ (1.238 Å) und F-N=N-F 1.230 Å¹⁰⁴⁾.
Einen eigenartigen Effekt auf die Länge der Azo-Bindung hat die Cyanogruppe: als Substituent führt sie zu sehr langer Bindung in o-Br-C₆H₄-N=N-CN (1.276 Å)¹⁰⁵⁾, mit Konjugationssperre findet man einen sehr kurzen N=N-Abstand NC-CMe₂-N=N-CMe₂-CN (1.220 Å)¹⁰⁶⁾.

Von den Verbindungen II und III gibt es bisher keine Röntgenstrukturuntersuchungen. Für III erscheint trans-Konfiguration aufgrund der Darstellung aus trans-Ag₂N₂O₂ gesichert (laut IR-Spektrum liefert der neue Darstellungsweg eine identische Substanz). Nimmt man für II ebenfalls trans-Konfiguration bezüglich der N-N-Doppelbindung an, so fände beispielsweise die Bildung von Thermolyseprodukten während der Darstellung von II eine Erklärung darin, daß neben trans-II auch cis-II entsteht, welches rasch zerfällt:



Die Verbindungen I-III sind konfigurationsstabil (II möglicherweise bedingt, vergl. 2.3.1.2) aber beachtlich konformations-unstabil, denn für eine Hinderung der Drehung um die N-N-Einfachbindung kann bis -70°C im ¹H-NMR-Spektrum kein Anzeichen gefunden werden (vgl.dagegen Ph-N=N-N(SiMe₃)₂¹⁰⁸).

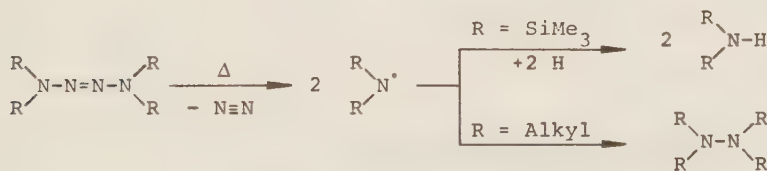
2.3. Chemische Eigenschaften

Die Untersuchungen zur Reaktivität der Verbindungen I bis III umfassen Thermolyse, Abspaltung der Me_3Si -Gruppen mittels Protonsäuren, Elektrophilen (Lewissäuren) sowie Nucleophilen. Daneben wird über einige Versuche zum Redoxverhalten von I berichtet.

2.3.1. Thermolyse

2.3.1.1. Thermolyse von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen (I)

Die Thermolyse von I wurde von R.Meyers⁸³⁾ genau untersucht. Sie verläuft wie bei Tetraalkyl-2-tetrazenen radikalisch; Unterschiede bestehen lediglich im Verhalten der entstehenden Aminradikale: Während Diorganylaminye bevorzugt dimerisieren, nehmen Bis(silyl)aminye fast ausschließlich aus der chemischen Umgebung Wasserstoff auf.



Aktivierungsparameter für die nach erster Ordnung verlaufende Reaktion:

	E_a	$\Delta S^\ddagger$	$k_1^{150^\circ} (\text{sec}^{-1})$	$t_{1/2}$
$\text{R} = \text{SiMe}_3$ ⁸³⁾	44,5	18,7	$0,36 \cdot 10^{-5}$	53,2 Std.
$\text{R} = \text{Me}$ ¹⁰⁹⁾	36,1	5,5	$7,9 \cdot 10^{-5}$	145 Min.

Die Frage, inwieweit Bis(silyl)aminradikale durch den Zerfall von I darstellbar sind, veranlaßte uns, die Hochvakuumpyrolyse von I zu studieren (Versuch 38). Aus einem Vorratsgefäß wird I durch eine 1,5 m lange, 1 cm weite Quarzglasschlange geleitet, die durch einen sie umgebenden Ofen auf verschiedene Temperatur gebracht werden kann. Die Pyrolyseprodukte gelangen direkt über eine Ganzglasverbindung in die Ionenquelle des Massenspektrometers (Meßdruck 2×10^{-6} Torr, Ionisierungsspannung 20 eV).

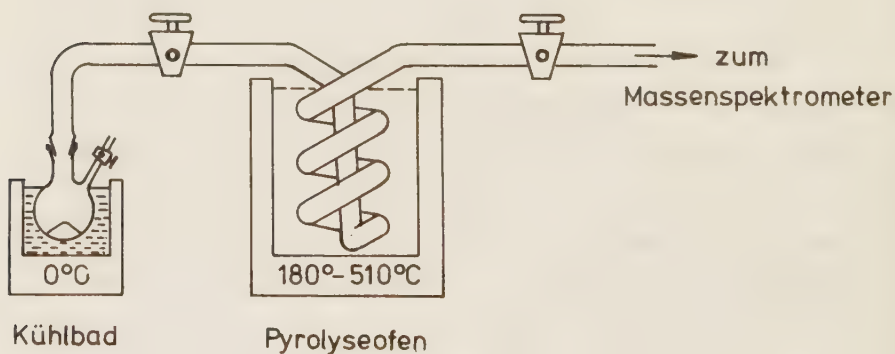


Abb. 9: Hochvakuumpyrolyse-Apparatur

Das bei verschiedenen Temperaturen aufgenommene Massenspektrum des Pyrolysegemischs zeigt, daß die Ausbeute an Bis(silyl)aminradikalen bei 275°C ein Maximum durchläuft (Abb.10). Sie entstehen aber nie - wie erhofft - als Hauptprodukt. Dieses ist bis ca. 380°C Bis(trimethylsilyl)amin; bei höheren Temperaturen dagegen ist der höchste Peak im Massenspektrum (!) bei $m/e = 275$,

d.h. es erfolgt wohl thermolytisch die Spaltung einer Si-N-Bindung zu dem relativ stabilen Teilchen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N}(\text{SiMe}_3)$.

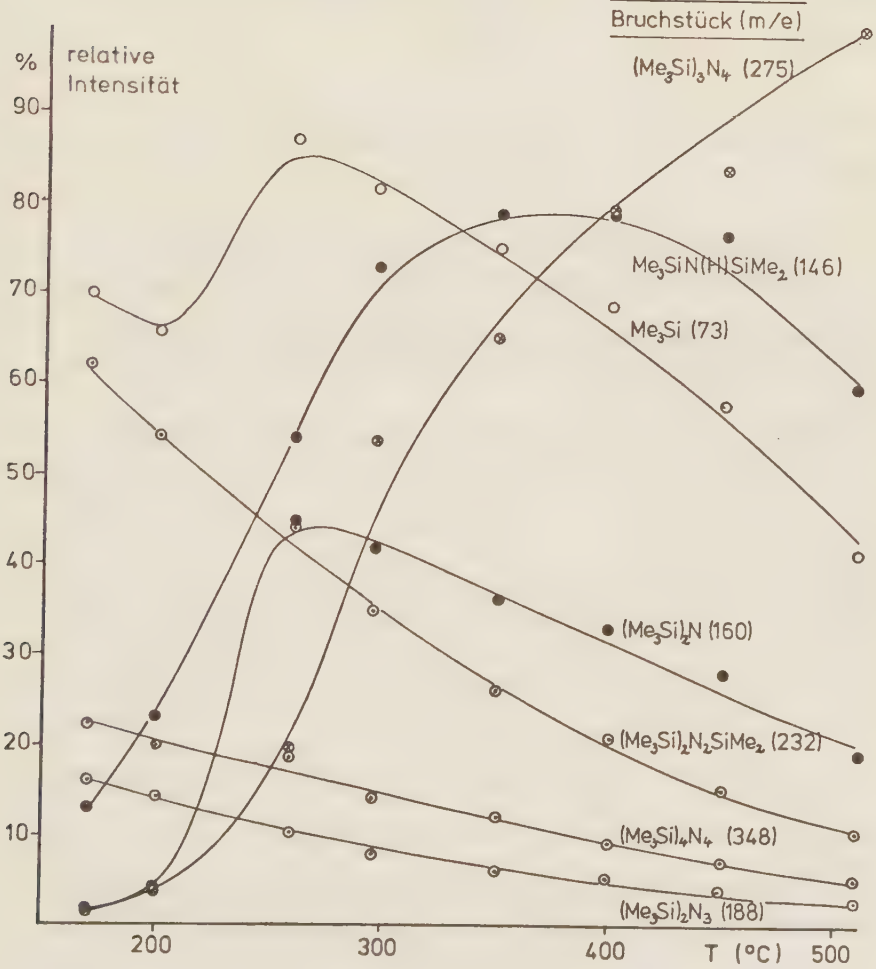


Abb.10: Relative Intensitäten einiger Bruchstücke von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ in Abhängigkeit von der Temperatur

2.3.1.2. Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazen (II)

Die Thermolyse von II führt auf nichtradikalischem Weg quantitativ zu Trimethylsilylazid und Hexamethyldisiloxan (Versuch 39a):



Der zeitliche Verlauf der Thermolyse wurde ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt (Versuch 39b). II zerfällt nach 1. Ordnung, Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten sind der Zeichnung zu entnehmen (Abb.11).

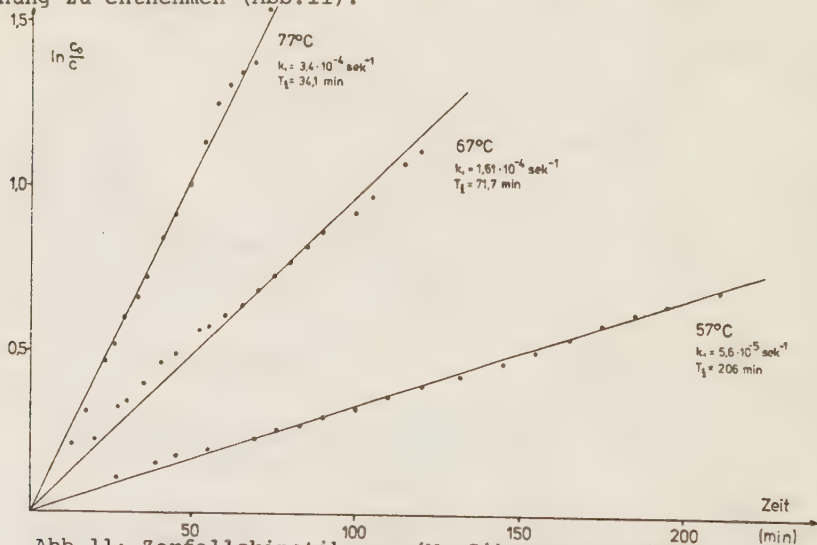


Abb.11: Zerfallskinetik von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{O}-\text{SiMe}_3$

Die Aktivierungsparameter der Zerfallsreaktion ergeben sich durch graphische Auswertung (Arrheniusgerade), Abb.12:

$$\Delta H^\ddagger = 18,8 \text{ kcal/mol} \quad \Delta S^\ddagger = -19 \text{ eU} \quad \Delta G^\ddagger = 25,3 \text{ kcal/mol}$$

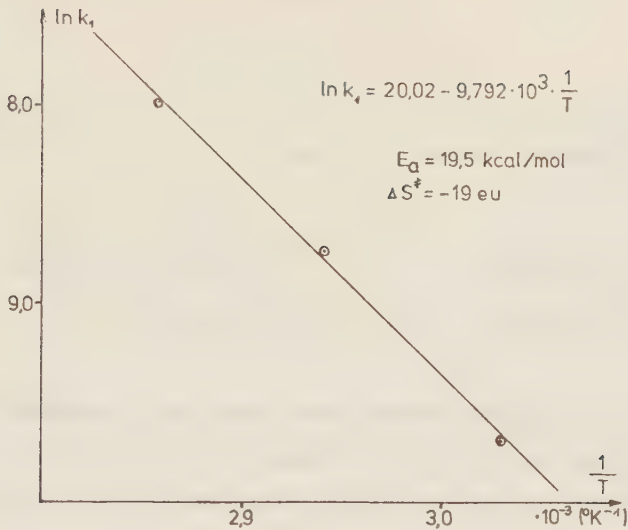


Abb.12: Aktivierungsparameter des Zerfalls von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OSiMe}_3$

Bei zunehmender Polarität (Dielektrizitätskonstante) des Lösungsmittels findet man eine merkliche Zunahme der Zerfallsgeschwindigkeit:

Lösungsmittel	Pentan	Benzol	THF	CH_2Cl_2
Dielektrizitätskonstante ^{*)}	1,7	2,2	6,1	9,0
Halbwertszeit (50°C)	15 Std.	4,5 Std.	2 Std.	1 Std.

Mechanismus des Zerfalls:

Die hohe negative Aktivierungsentropie weist auf einen hochgeordneten Übergangszustand hin. Der Verlust von Freiheitsgraden kann dabei sowohl im Molekül selbst als auch in der Lösungsumgebung erfolgen. Man findet negative Aktivierungsentropien

^{*)} Mittel aus verschiedenen Literaturwerten. Für Pentan und CH_2Cl_2 wurden keine Werte für 50°C gefunden. Die angegebenen mögen um 0,3 zu hoch sein.

bei Reaktionen, für die Übergangszustände mit fünfbindigem Silicium angenommen werden, in unserem Fall etwa



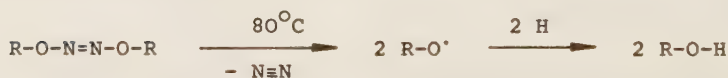
In Betracht zu ziehen ist wegen der Lsm-Polaritätsabhängigkeit auch die Dissoziation in ein Ionenpaar:



Der Entropieverlust würde dann dem Aufbau des Lösungsmittelkäfigs entsprechen.

2.3.1.3. Bis(trimethylsilyl)hyponitrit (III)

Die Thermolyse von III wurde von G. Ziegler untersucht⁸¹⁾. Sie verläuft wie die von Bis(organyl)hyponitriten⁷⁵⁾ radikalisch:



Für $\text{R} = \text{SiMe}_3$ schließen sich Kondensations- und Protolysereaktionen an. Man findet keine erste Reaktionsordnung.

*) eine hier vorausgegangene trans $\rightarrow$ cis-Umlagerung (Inversion von N1 oder N2) kommt ebenfalls als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für den Zerfall in Betracht. (Die Reaktion $\text{trans-Ph-N=N-N}(\text{SiMe}_3)_2 \rightarrow \text{cis-Ph-N=N-N}(\text{SiMe}_3)_2$ hat etwa die gleichen Aktivierungsparameter¹⁰⁸⁾)

2.3.2. Protolyse

Die Reaktivität von Si-N-Bindungen bezüglich der Reaktion mit HX (X = OH, OR, Hal usw.) gemäß

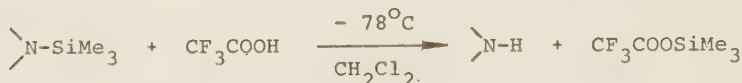


stellte (und stellt z.T. auch heute noch) präparative Chemiker vor Probleme. Aber andererseits bietet gerade die leichte Zugänglichkeit von silylierten Verbindungen (für X = Säurerest läßt sich die Gleichgewichtsreaktion durch Zusatz von Basen nach links verschieben, als Base wirkt oft auch die N-H-Verbindung selbst) für die organische Synthese wertvolle Möglichkeiten¹¹⁰⁾, genannt seien Heterocyclen-, Kohlenhydrat- und Peptidsynthesen. Gerade die Peptidsynthese ist ein Beispiel dafür, daß Silylierung - chemische Umwandlung - Desilylierung (SiMe₃ als Schutzgruppe) als Weg zu sonst schwer zugänglichen Verbindungen den "rein organischen" Methoden als brauchbare Alternative an die Seite zu stellen ist.

In I und II liegen Verbindungen vor, deren Synthese im "Silylierten Zustand" gelungen ist, deren Grundkörper Tetrazen N₄H₄ und Hydroxytriazene N₃H₃O aber nicht dargestellt wurden^{*)}. Auch teilweise desilylierte Tetrazen waren bisher nur in schlechten Ausbeuten zugänglich⁷⁸⁾. Auf der Suche nach einer Methode zur schonenden Entfernung der Me₃Si-Gruppen von I und ähnlichen Verbindungen fanden wir in Trifluoressigsäure/Methylenchlorid eine

*) Zu Hyposalpetriger Säure H₂N₂O₂, dem Grundkörper von III vgl.⁷⁵⁾

Säure/Lösungsmittel - Kombination, die - obschon nicht neu ^{*)} - unserer Aufgabenstellung besonders entspricht: Die Protolyse-reaktion verläuft bei tiefer Temperatur rasch und quantitativ nach



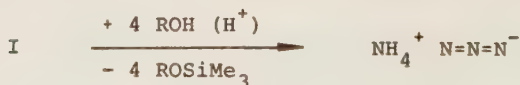
während die Basizität der entstehenden Verbindungen offenbar nicht groß genug ist für eine Umkehrung des Gleichgewichts durch Salzbildung:



Neben der selektiven Abspaltung der SiMe₃-Gruppen vom Tetrazen-gerüst in I wird im folgenden auch die Protolyse von II sowie von einigen weiteren Si-N- und Si-O-Verbindungen beschrieben.

2.3.2.1. Protolyse von I

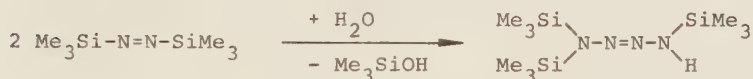
Nach Untersuchungen von W.Uhlenbrock¹¹¹⁾ wird I von reinem Wasser (bis 130°) nicht, von Methanol nur langsam angegriffen, bei Anwesenheit von Säure dagegen zersetzt sich I zu Ammoniumazid:



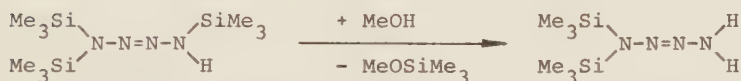
Ein Zugang zu Tris(trimethylsilyl)tetrazen ergab sich in der

*) findet z.B. Anwendung bei der Entfernung der t-BuOCO-Schutzgruppe in der Peptidsynthese¹¹²⁾

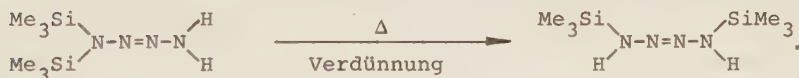
Reaktion von Bis(trimethylsilyl)diimin mit Wasser in Benzol bei 75°C⁷⁸⁾ (19% Umsatz, 3% rein isoliert):



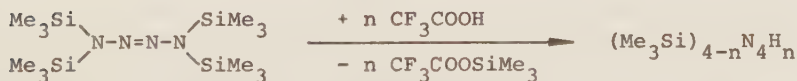
Weitere Protolyse mit Methanol in Pentan bei 5°C führt zu 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen⁸³⁾ (45% d.Th.)



und dessen thermische Umlagerung in stark verdünnter Pentanlösung nahezu quantitativ zu 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen⁸³⁾



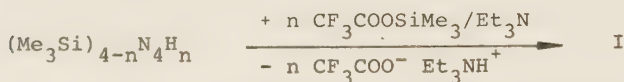
Direkt von I ausgehend gelang es uns nunmehr, alle Tetrazene $(\text{Me}_3\text{Si})_{4-n}\text{N}_4\text{H}_n$ (mit Ausnahme von 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen) darzustellen:



Trifluoressigsäuresilylester läßt sich bei Temperaturen unter -30°C im Hochvakuum abziehen, sodaß mit der beschriebenen Methode Substanzen isoliert werden können, die bis -30°C metastabil sind und einen Dampfdruck $\leq 10^{-3}$ Torr haben.

Die Isolierung von Tris(trimethylsilyl)tetrazen (Versuch 41b) und Bis(trimethylsilyl)tetrazen (Versuch 41a) sowie "nacktem" Tetrazen

verläuft praktisch ohne Verlust. Jeweils zusätzlich mitentstehende Tetrazene (vgl. Abb. 13) können, falls sie keine Verwendung finden, in Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen (I) zurückverwandelt werden (Versuch 46)*.



Die Ausbeuten der verschiedenen Tetrazene in Abhängigkeit vom Molverhältnis $\text{CF}_3\text{COOH}/(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ (Versuche 40a,b) ist in Abb. 13 dargestellt. Mono(trimethylsilyl)tetrazen wurde bisher nicht rein isoliert** (Versuche sind im Gange). Die Werte für Säure/Tetrazen-Verhältnisse > 2 wurden erhalten, indem das entstehende Tetrazengemisch mit $\text{Me}_3\text{GeNEt}_2$ in die germylierten Tetrazene übergeführt wurde ($\text{Me}_3\text{SiN}_4\text{H}_3$ z.B. kann so als $\text{Me}_3\text{SiN}_4(\text{GeMe}_3)_3$ quantitativ erfaßt werden).

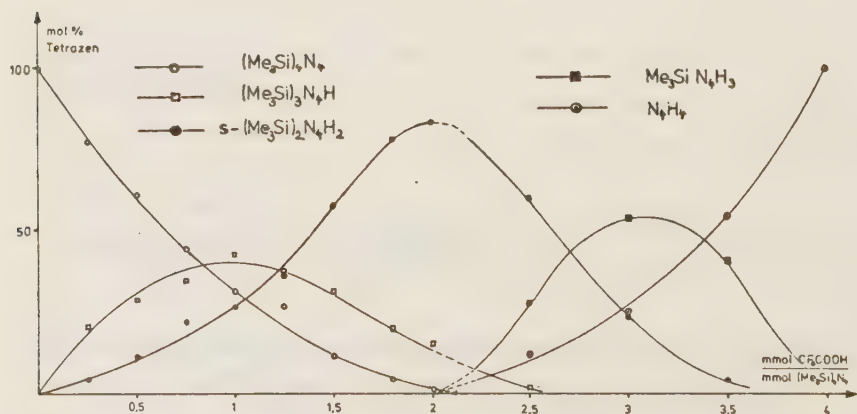


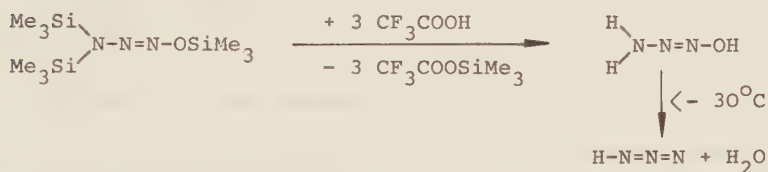
Abb. 13: Protolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ mit $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$

*) Auch eine Silylierung von Tetrazenen über die Stufe des Tris(trimethylsilyl)tetrazens hinaus war bisher nicht bekannt.

**) Massenspektrometrischer Nachweis und Messung der Ionisierungsenergie $I_{ad} = 8,0 \pm 0,1 \text{ eV}$ mit einer Fox-Ionenquelle.

2.3.2.2. Protolyse von II

Das durch Protolyse von II wohl entstehende Hydroxytriazen ist offenbar thermolabil (Versuch 43). Es zersetzt sich bereits bei Temperaturen $< -30^{\circ}\text{C}$:



Nach massenspektrometrischen Untersuchungen entsteht daneben eine weitere thermolabile Verbindung, die bei -20°C ebenfalls zerfällt und wohl als Salz der Trifluoressigsäure mit Hydroxytriazen (oder einem Tautomeren, d.h. Triazenoxid oder Nitrosohydrazin) anzusehen ist.



2.3.2.3. Weitere Protolyseversuche

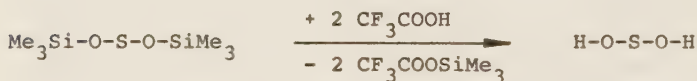
Die Protolyse von Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin (Versuch 44) zeigt die Fähigkeit von CF_3COOH in CH_2Cl_2 , auch sterisch extrem gehinderte Si-N-Bindungen zu spalten ($(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$ kann aus heißem Methanol umkristallisiert werden, wird dagegen von CF_3COOH in CH_2Cl_2 bereits bei -78°C rasch protolysiert), weist aber auch auf eine Grenze der Methode: Es bilden sich statt freier Silyl-Hydrazine vorwiegend Salze mit Trifluoressigsäure.

Hier erfolgt also wohl der erste Reaktionsschritt ($\rightarrow (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H} +$

$\text{CF}_3\text{COOSiMe}_3$) viel langsamer, als die Folge-Desilylierungsschritte einschließlich der Salzbildung^{*)} ($\longrightarrow \text{CF}_3\text{COO}^-\text{N}_2\text{H}_5^+$).

Die Protolyse von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-mesitylsulfonhydroxylamin wurde bereits in Kap.1 beschrieben (Versuch 9). Offenbar ist in diesem Fall die Basizität des Aminstickstoffs gering genug, um ausschließlich die Protolysereaktion nicht aber die Salzbildungsreaktion ablaufen zu lassen.

Das vor einigen Jahren von G.Schwenk dargestellte Bis(trimethylsilyl)sulfoxylat⁸⁰⁾ (Sulfoxylsäure wurde bisher nicht isoliert) protolysierten wir ebenfalls in der beschriebenen Weise (Versuch 45):



Die entstehende Sulfoxylsäure konnte nicht rein isoliert werden, sondern kondensiert bei $-30^\circ\text{C}/5 \times 10^{-6}$ Torr zusammen mit Produkten verschiedener Redoxdisproportionierungen.

Seit Erarbeitung der Methode wurden des weiteren protolysiert: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=C-Cr(CO)}_5$ von W.P.Fehlhammer⁶⁸⁾ zum ersten bekannten Isodiazomethankomplex,

$\text{Me}_2\text{N-N=N-N(Me)SiMe}_3$ von F.Monzel⁶⁷⁾ zum ersten bekannten nicht voll substituierten Alkyltetrazen und

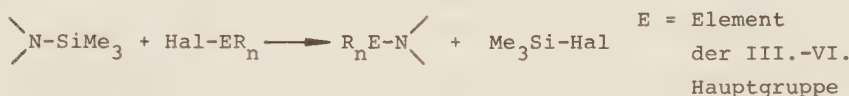
Persilyl-cis-Tetrazen bzw. Persilyl-cis-Pentazen von G.Ziegler¹¹³⁾ zu den Grundkörpern $\text{cis-H}_2\text{N-N=N-NH}_2$ bzw. $\text{H}_2\text{N-N=N(H)-NH}_2$, die allerdings rasch zerfielen (vgl.3.5.1.).

*) Die im Fall von Tetrazen nicht erfolgende Salzbildung ist als Hinweis auf die im Vergleich zu Hydrazin geringere Basizität des Tetrazens zu werten.

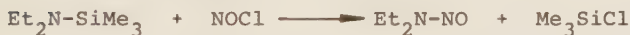
Hinzuweisen ist außerdem auf die von R.Meyers⁸³⁾ bereits genutzte Möglichkeit der Deuterolyse mit d₁-Trifluoressigsäure.

2.3.3. Reaktion mit Elektrophilen

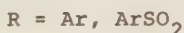
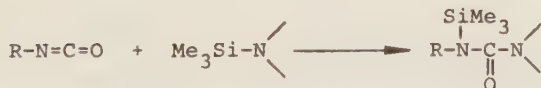
Spaltungsreaktionen von Silylaminen mit Elementhalogeniden gemäß



sind lange bekannt und in einer Vielzahl von Beispielen untersucht¹¹⁴⁾. Auch von Nitrosylchlorid ist beispielsweise bekannt¹¹⁵⁾, daß es Si-N-Bindungen von Silylaminen spaltet:



Entsprechendes gilt von Aryl- und Arensulfonyl-isocyanaten, die unter Einschubung in die Si-N-Bindung reagieren¹¹⁶⁾:



Setzt man als Silylamin-Komponente Tetrakis(trimethylsilyl)-tetrazen (I) ein, so erfolgt ebenfalls im ersten Schritt die Spaltung einer Si-N-Bindung:



Zum stabilen Endprodukt führen dann allerdings verschiedene Folgereaktionen:

2.3.3.1. Reaktion von I mit Aluminiumchlorid

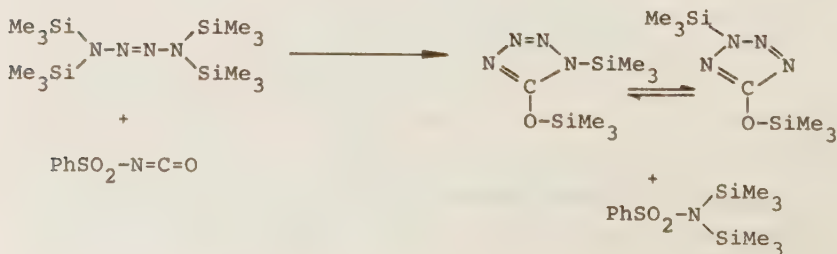
Bei der Reaktion von I mit AlCl_3 (Versuch 47) schließt sich der erwähnten Erstsabstitution einer SiMe_3 -Gruppe eine weitere Abspaltung von Trimethylchlorsilan an und die Stickstoffviererkette zerfällt in einen Azid- und einen Bis(silyl)-amin-Teil. Einzelheiten des Reaktionsverlaufs sind nicht bekannt.



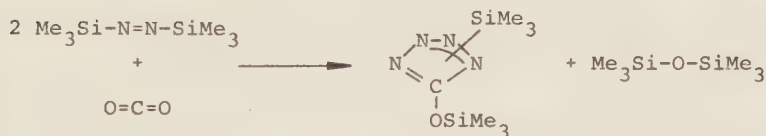
Charakterisierung der Verbindung S.208.

2.3.3.2. Reaktion von I mit Benzolsulfonylisocyanat

Auch bei der Reaktion von I mit PhSO_2NCO (Versuch 48) wird eine zweite Si-N-Bindung an der Tetrazenkette gespalten. Unter Ringschluß stabilisiert sich $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{CO}$ zu Bis(trimethylsilyl)hydroxytetrazol (dieses liegt als Gleichgewichtsgemisch zweier Isomere im Verhältnis 2:1 vor).

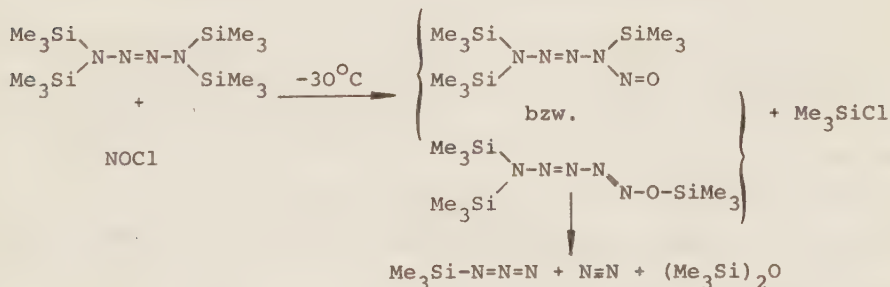


Bemerkenswert ist, daß bei der Reaktion von Bis(trimethylsilyl)-diimin, der "Molekülhälfte" von I (vgl. 2.1.1), mit CO_2 (isoster mit -N=C=O) das gleiche Produkt entsteht¹¹⁷⁾:



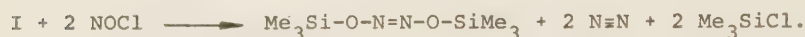
2.3.3.3. Reaktion von I mit Nitrosylchlorid

Die Reaktion von I mit NOCl (Versuch 49) führt wohl intermediär zur Bildung einer Stickstoff-Fünferkette, diese zerfällt aber sofort in Trimethylsilylazid, Stickstoff und Hexamethyldisiloxan:



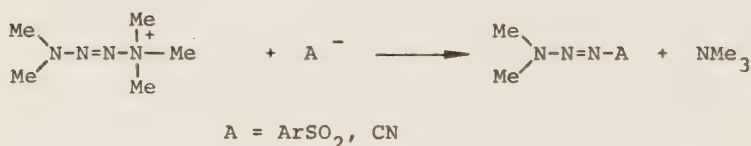
$\text{trans-(Me}_3\text{Si)}_2\text{N-N=N-OSiMe}_3$ (II) als mögliches Zwischenprodukt kann wohl ausgeschlossen werden, da die Verbindung unter den Reaktionsbedingungen nur sehr langsam zerfällt, im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aber nicht aufgefunden wird. (Auch wird sie, wie ein Orientierungsversuch zeigte, nur sehr langsam von NOCl angegriffen.) In Frage käme demgegenüber $\text{cis-(Me}_3\text{Si)}_2\text{N-N=N-OSiMe}_3$ (vgl. Darstellung und Thermolyse von II).

Bei einem nicht isolierten, zusätzlich entstehenden Nebenprodukt könnte es sich aufgrund der ^1H -NMR-Verschiebung und der Flüchtigkeit um $\text{Me}_3\text{SiO-N=N-OSiMe}_3$ (III) handeln, entstanden durch Reaktion von I mit NOCl im Molverhältnis 1:2 gemäß



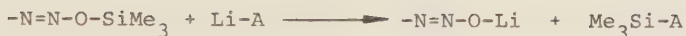
2.3.4. Reaktion mit Nucleophilen

Kürzlich gelang die erste Triazengruppenübertragung von einem Tetrazen auf Nucleophile¹¹⁸⁾:



Die Verwendung von Natrium- bzw. Kalium-bis(trimethylsilyl)-amid als Nucleophil (Versuch 52) führte nicht in entsprechender Reaktion zu dem bisher unbekannten 1,1-Dimethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)tetrazen, sondern in radikalischer Reaktion ausschließlich zu Bis(trimethylsilyl)amin, Stickstoff und einer Reihe von Methylaminen bzw. -hydrazinen.

Auch bei den Verbindungen I bis III fanden wir keinen nucleophilen Angriff am Stickstoff (Austritt von Bis(silyl)-amid oder Silanolat). Während I offenbar durch Nucleophile nicht angegriffen wird, reagieren II und III mit Lithiumamiden und -hydraziden gemäß

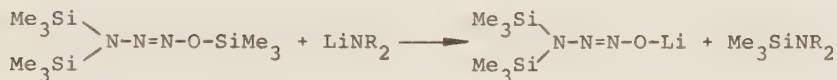


A = NR₂ (Versuch 53), N(SiMe₂)₂ (Versuch 54)

N₂(SiMe₃)₃ (Versuch 55)

Keine Reaktion findet man dagegen beim Umsatz mit schwach basischen Nucleophilen wie CN⁻ und SCN⁻ (Versuch 58).

Die durch Reaktion von II mit Lithium-dialkylamid quantitativ nach



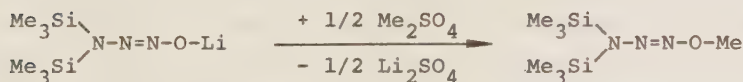
II

R = Me, Et

gebildete Verbindung kann als farbloser Festkörper isoliert werden^{*)} (Versuch 53). Sie ist in THF sehr gut, in Ether gut, in Pentan mäßig löslich, und zersetzt sich in Lösung bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von ca. 3 Stunden zu Hexamethyldisiloxan und Lithiumazid



Durch Umsetzung mit Trimethylchlorsilan läßt sich II zurückgewinnen, die Reaktion mit Dimethylsulfat (Versuch 60)



^{*)} Vorsicht! Die Verbindung kann bei Raumtemperatur heftig explodieren.

führt zu 1-Methoxy-3,3-bis(trimethylsilyl)triazen ^{*)}.

Letztere Verbindung ist wie II eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit charakteristischem, an Löwenzahnsaft erinnernden Geruch (Charakterisierung S. 221). Man findet im ¹H-NMR-Spektrum nur ein Me(Si)-Signal und auch die chemische Verschiebung der eingeführten Methylgruppe liegt in einem für sauerstoff-, nicht aber für stickstoffgebundene Me-Gruppen typischen Bereich.

Die Thermolyse von (Me₃Si)₂N₃OMe (Versuch 61) führt analog zu der von II - und auch etwa gleich rasch (vgl. 2.3.1.2.) - zu Trimethylsilylazid und Methoxy-trimethylsilan:



Auch im Fall von 1-Methoxy-bis(trimethylsilyl)triazen gelang keine nucleophile Substitution am Stickstoff (Versuche 62, 63).

2.3.5. Redoxreaktionen

Stickstoff bildet als einziges Element der 2. Periode stabile Verbindungen über einen Bereich von 8 Oxidationsstufen (-3 bis +5). Daher nehmen auch Redox-Reaktionen in der präparativen Stickstoffchemie eine zentrale Stellung ein. Im Verlauf dieser Arbeit wurden Oxidationsreaktionen (z.B. Hydrazin (Oxidationsstufe -2) → Diimin (Oxidationsstufe -1); Hydroxylamin

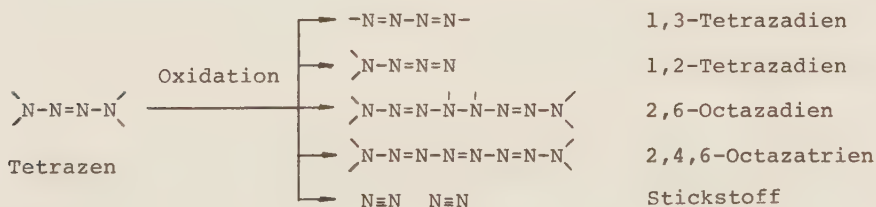
^{*)} Eine direkte Umsetzung von II mit Methylierungsmitteln (Versuch 59) gelingt nicht.

(-1) $\longrightarrow$ Nitrosoverbindung (+1)) und Redoxkomproportionierung (z.B. Nitrit (+3) + Hydrazin (-2) $\longrightarrow$ Hydroxytriazen (-1/3)) zur Synthese von teilweise neuen Stickstoffverbindungen genutzt.

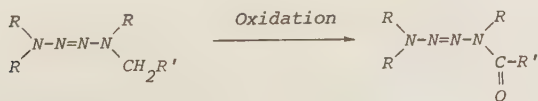
Dem Stickstoff in Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen kommt eine mittlere Oxidationsstufe von -1 zu. Die Verbindung sollte demgemäß reduziert und oxidiert werden können^{*)}. Auch die Thermolyse (vgl. 2.3.1.1.) ist formal als Redoxdisproportionierung anzusehen.

2.3.5.1. Oxidation von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen (I)

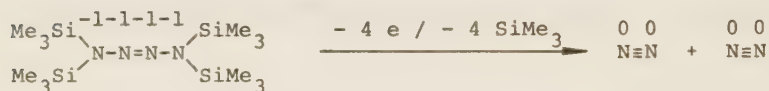
Betrachtet man Tetrazen als Azologes des Hydrazins, d.h. die Azogruppe ist an der chemischen Reaktion nicht direkt beteiligt, so ergeben sich prinzipiell folgende Produkte einer Oxidation (für Hydrazin bzw. seine organischen Derivate sind alle diese Möglichkeiten bekannt):



^{*)} Die Stickstoffkette in Tetraalkyltetrazenen ist beachtlich oxidationsstabil. So lassen sich Alkyl- zu Acylgruppen oxidieren¹¹⁹⁾ gemäß



Tatsächlich findet man nur die letzte dieser Möglichkeiten. Bereits bei der Oxidation der Silylhydrazine gelingt es nur auf einem Umweg, die erste der oben aufgeführten Reaktionen zu verifizieren. Direkte Oxidation führt stets zu Stickstoff. Auch bei I wird in allen untersuchten Fällen der gesamte Stickstoff zur Oxidationsstufe 0 des molekularen Stickstoffs oxidiert gemäß:

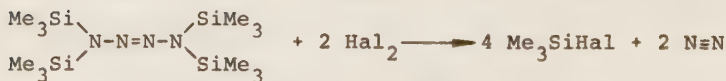


Beispiele:

a) Reaktion mit Halogenen

I wurde mit Chlor (Versuch 66), Brom (Versuch 67), und Jod (Versuch 68) umgesetzt. Dabei beobachtet man im Fall von Chlor bereits unterhalb von -80°C eine Reaktion, Brom wirkt langsam bei Raumtemperatur auf I ein, Jod reagiert auch nach mehrtägigem Erhitzen auf 80°C nicht.

Man findet folgende Bruttoreaktion:



Hal = Cl, Br

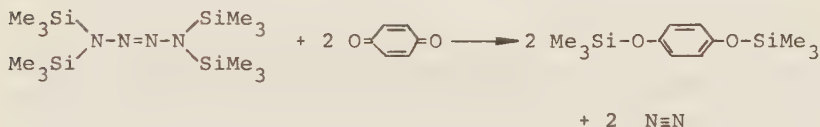
Bei einem 1:1 Ansatz bleibt das überschüssige Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen unverändert zurück. Das bedeutet, daß eventuelle Zwischenprodukte wohl weit schneller oxidiert werden als Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen.

Bei der Reaktion mit Brom wird als Nebenprodukt Bis(tri-

methylsilyl)amin gefunden. Das könnte bedeuten, daß die Reaktion über N-Brom-bis(trimethylsilyl)amin verläuft.

b) Reaktion mit Chinon

Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen reagiert bei Raumtemperatur weder mit p-Benzochinon noch mit Chloranil. Erst bei dreitägigem Erhitzen auf 80°C findet man vollständige Umsetzung (Versuch 69) nach:



Bei Verwendung von Chloranil kann dabei keine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden.

Auch bei der Reaktion mit Chinonen wird keine Zwischenstufe der Oxidation aufgefunden.

In Zusammenhang mit Oxidationsversuchen zum Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen sei noch angeführt, daß es im Arbeitskreis H.Bock gelungen ist, aus einer von uns erhaltenen Probe mit Hilfe einer speziellen Methode¹²⁰⁾ das Radikalkation zu erzeugen. Abbildung 14 zeigt das erhaltene ESR-Spektrum.

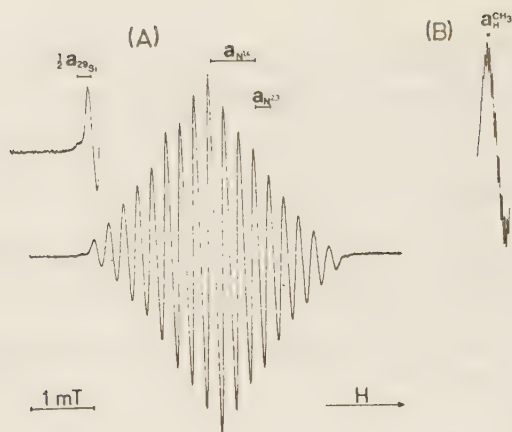
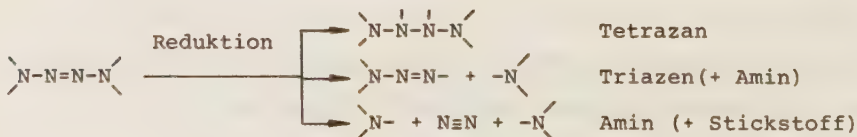


Abb.14: ESR-Spektrum des Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen-
radikalkations

Gesamtspektrum mit verstärktem Randbereich (A)
und hochaufgelöster Mittellinie (B)

2.3.5.2. Reduktion von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen (I)

Bei der Reduktion von Tetrazenen sind folgende Produkte
in Betracht zu ziehen:

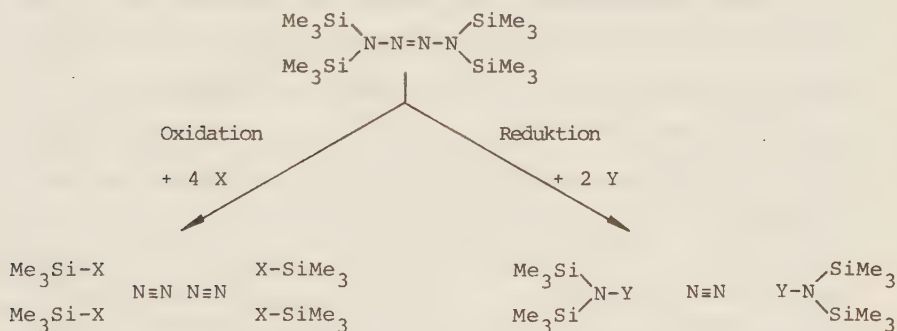


Tatsächlich findet man wiederum in allen untersuchten Fällen

nur die letzte Möglichkeit*. Der Stickstoff des Tetrazens wird in Stickstoff der Oxidationsstufe 0 und der Oxidationsstufe -3 umgewandelt:



Im Gegensatz zu Oxidationsreaktionen von I, bei denen die N-Si-Bindungen gespalten werden, bleiben diese bei Reduktionsreaktionen intakt:



Beispiele:

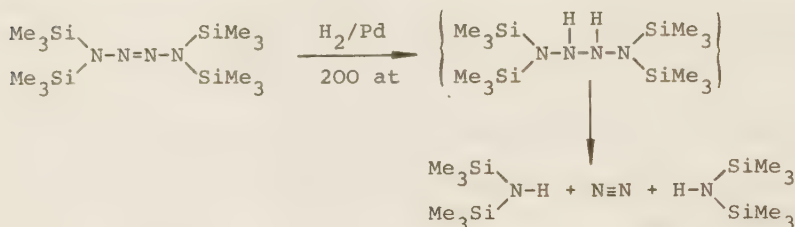
a) Katalytische Hydrierung von Tetrakis(trimethylsilyl)-tetrazen

Die katalytische Hydrierung von Tetrakis(trimethylsilyl)-tetrazen mit Palladium als Katalysator erfordert einen ziemlich hohen Druck: Selbst bei einem Wasserstoffdruck von 200 at sind nach einer Stunde noch 5% der Ausgangsverbindung unverändert.

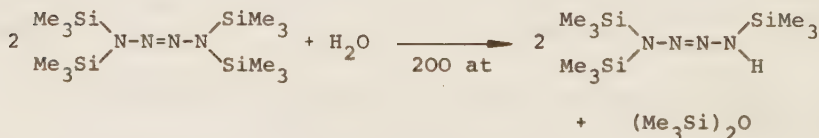
Als einziges Hydrierungsprodukt findet man (Versuch 70)

*) *gleiches wird von der Reduktion organischer Tetrazene berichtet¹²¹⁾.*

Bis(trimethylsilyl)amin, welches durch Zerfall eines intermediär gebildeten 1,1,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazans entstanden sein könnte:



Überraschenderweise findet man im Reaktionsgemisch 15% Bis- und 8% Tris-(trimethylsilyl)tetrazen. Die Verbindungen sind wohl durch Feuchtigkeitsspuren im Katalysator und im Druckbehälter zu erklären (obwohl beide sorgfältig getrocknet wurden); Produkte einer Hydrogenolyse der Si-N-Bindung (z.B. Me_3SiH) wurden nicht aufgefunden.



Bemerkenswert an dieser Reaktion ist, daß sie unter Normaldruck nicht abläuft. Erst bei einer Temperaturerhöhung auf $130^\circ\text{C}^{111)}$ findet eine Hydrolyse statt, die dann aber nur zu Ammoniumazid führt. (vgl. auch 2.3.2.)

b) Reaktion von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen mit Alkalimetallen

Kaliummetall löst sich bereits bei -25°C in einer etherischen Lösung von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen auf (Versuch 71a);

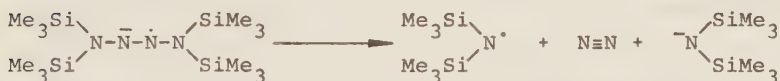
dabei wird pro Mol Kalium 0,5 Mol Stickstoff entwickelt. Als einziges weiteres Reaktionsprodukt entsteht Kalium-bis(trimethylsilyl)amid:



Ein Überschuß an Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen bleibt unverändert (Versuch 71).

Analog reagieren Natrium und Lithium (Versuch 72), wobei allerdings die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch abnimmt: Die Reaktion mit Lithium dauert in siedendem Ether wochenlang.

Der Verlauf der Reaktion ist unbekannt. So könnte bereits das Radikalanion zerfallen* gemäß:



Dann sollte man aber Bis(trimethylsilyl)amin finden (entstanden durch H-Abstraktion). Dieses entsteht jedoch nur in Spuren, welche besser durch minimale Hydrolyse erklärt werden. Zudem bleibt die Reaktionsmischung farblos, ein Radikalanion sollte intensiv gefärbt und auch in Spuren sichtbar sein.

Vermutlich wird also eine Reaktion zum Di-anion (Tetrazan-Salz) erfolgen, welches rasch zerfällt:

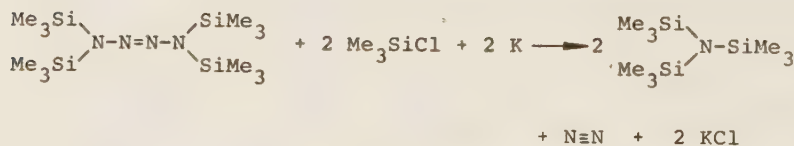
*) denkbar wäre auch ein Zerfall gemäß $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4^- \longrightarrow (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2^- + (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$ wobei die entstehenden Substanzen unter den Reaktionsbedingungen rasch weiterreagieren können.



Das Di-anion könnte auch beim Zerfall des Radikalanions von Bis(trimethylsilyl)diimin¹²²⁾ (tiefbraun, ESR-Spektrum siehe^{58b)}) zu Bis(trimethylsilyl)amid als Zwischenstufe auftreten:



Versetzt man das Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen vor der Zugabe von Kalium mit Trimethylchlorsilan, so entsteht als Reaktionsprodukt lediglich Tris(trimethylsilyl)amin:



3. Über das Tetrazen und einige Tetrazenderivate

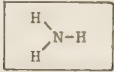
3.1. Systematik der Stickstoffwasserstoffverbindungen

In Analogie zu Kohlenwasserstoffen sind auch homologe Reihen gesättigter sowie ungesättigter acyclischer und cyclischer Stickstoffwasserstoffe denkbar, wobei - ebenfalls wie bei Kohlenwasserstoffen - mit Konstitutionsisomeren sowie (bei ungesättigten Verbindungen) mit Konfigurationsisomeren zu rechnen ist. Zusätzlich sind Konformationsisomere bei cyclischen^{*)} Stickstoffwasserstoffen zu erwarten. In Schema 5 sind denkbare Konstitutionen acyclischer, unverzweigter^{**)} Verbindungen N_nH_m ($n \leq 5$) aufgeführt. Bisher isolierte Verbindungen (einschließlich des im folgenden vorzustellenden 2-Tetrazens) sind eingerahmt, die Namen von Stickstoffwasserstoffen, von denen stabile Organylderivate beschrieben wurden¹²³⁾, sind unterstrichen und von Stickstoffwasserstoffen, die spektroskopisch nachgewiesen wurden, mit Stern versehen (massenspektrometrische Untersuchungen im Falle von Azen¹²⁴⁾, Triazen¹²⁵⁾, 1,3-Tetrazdien¹²⁶⁾ sowie UV-spektroskopische Untersuchungen im Falle von Triazen¹²⁷⁾).

*) Unter den cyclischen Verbindungen sind lediglich Pentazol (Cyclopentazadien) in Form von Organylderivaten¹²⁸⁾ und Cyclotriazen als Einschluß in einen Ag^+ -beladenen Zeolithen¹²⁵⁾ bekannt.

**) Von den ab N_4 denkbaren verzweigten Verbindungen ist bisher kein Vertreter bekannt.

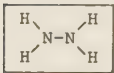
Schema 5 : Bekannte und denkbare acyclische, unverzweigte Stickstoffwasserstoffe $N_m H_n$ ($m \leq 5$)



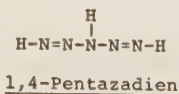
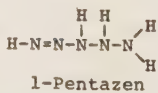
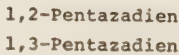
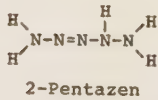
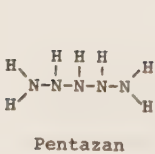
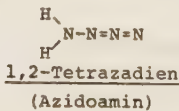
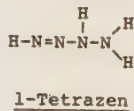
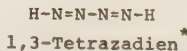
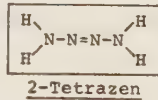
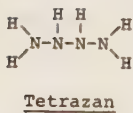
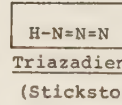
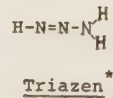
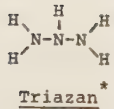
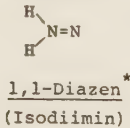
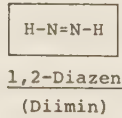
N-H

Azan
(Ammoniak)

Azen *
(Nitren)



Diazan
(Hydrazin)



....



....



....



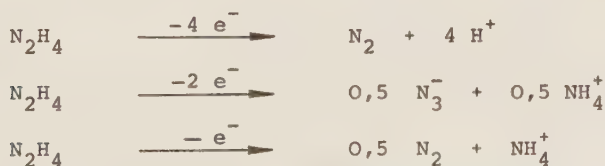
....



3.2. Zur Geschichte der Stickstoffwasserstoffe

Ammoniak, der einzige, thermodynamisch bezüglich eines Zerfalls in die Elemente stabile Stickstoffwasserstoff, wurde 1774 von Priestley dargestellt und ist seit 1913 großtechnisches Produkt (Haber-Bosch-Verfahren). Hydrazin wurde 1887 von Curtius "entdeckt" und hat neben Ammoniak als einziger Stickstoffwasserstoff industrielle Bedeutung. Es zersetzt sich bei höheren Temperaturen in Ammoniak und Stickstoff sowie Wasserstoff und Stickstoff. Stickstoffwasserstoffsäure wurde 1890 ebenfalls von Curtius erstmals beschrieben. Sie ist als Reinsubstanz bereits außerordentlich schwierig zu handhaben, da ihr Zerfall thermisch, katalytisch und mechanisch (Stoß) sehr leicht induziert wird (es wird von verheerenden Explosionen berichtet¹²⁹⁾).

Untersuchungen zur Umwandlung dieser Verbindungen in weitere Stickstoffwasserstoffe N_nH_m beschränkten sich in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts im wesentlichen auf die Oxidation von Hydrazin. Bis Anfang der dreißiger Jahre war die Stöchiometrie (Verhältnis Oxidationsäquivalente/Mol N_2H_4) der Hydrazinoxidation erarbeitet worden; man erkannte folgende 3 Möglichkeiten:



Die Mengenverhältnisse der Oxidationsprodukte (N_2 , NH_3 , HN_3) variieren stark (vgl. ¹³⁰⁾) und sind abhängig von Oxidationsmittel, pH der Lösung und Temperatur. Über Details der Reak-

Triazen zerfällt in Ammoniak und Stickstoff, wobei die Zerfallsgeschwindigkeit mit $k = 3,6 \times 10^{-2} \text{sec}^{-1}$ bei $\text{pH} = 9,2$ ein Minimum hat, bei höherem und niedrigerem pH um bis zu zwei bzw. vier Zehnerpotenzen zunimmt. Eine Isolierung von Triazen gelang noch nicht. Auch Triazan konnte bisher nicht dargestellt werden. Aus dem durch elektrophile Aminierung von Hydrazin mittels Hydroxylamin-O-sulfonsäure zugänglichen Triazaniumsulfat¹³⁴⁾ $\text{N}_3\text{H}_7\text{SO}_4$ läßt sich der Stickstoffwasserstoff durch Basen nicht freimachen. Man findet lediglich seine Thermolyseprodukte N_2H_2 und NH_3 .

Entscheidende Fortschritte wurden erst wieder erzielt, als man dazu überging, Stickstoffwasserstoffe ohne Lösungsmittel energetisch zu erzeugen.

Azen (Nitren) konnte in einer Argonmatrix als Produkt der Photolyse von HN_3 ¹³⁵⁾ dargestellt werden. Es zersetzt sich ab 40 K vorwiegend in Stickstoff, Wasserstoff und Diimin.

Diazen (Diimin) wurde erstmals 1958 massenspektrometrisch in den gasförmigen Produkten der mikrowellenenergetischen Zersetzung von N_2H_4 sowie HN_3 nachgewiesen¹³⁶⁾. Im Jahre 1972 gelang die Isolierung von trans-Diimin^{63a)} als Produkt der thermischen Zersetzung von Alkalimetalltosylhydrazid. Die gelbe Substanz zersetzt sich ab -180°C vorwiegend unter Disproportionierung in Stickstoff und Hydrazin. Zur Entstehungsgeschichte von Diimin und dessen Eigenschaften sei auf die Dissertation von G.Fischer (München 1977) verwiesen.

Im nachfolgenden soll nun über Tetrazen berichtet werden. Es ist aus der in den letzten Jahren im Arbeitskreis N.Wiberg konsequent betriebenen Forschung an silylierten Stickstoffverbindungen hervorgegangen.

3.3. Darstellung von Tetrazen

Eine direkte Darstellung von Tetrazen durch Oxidation von Hydrazin erscheint nach unseren, nachfolgend beschriebenen Ergebnissen (trotz nahezu hundertjähriger vergeblicher Bemühungen vieler namhafter Chemiker) nicht mehr unmöglich: Das aus Hydrazin durch Oxidation im stark sauren Milieu entstehende Ammoniumazid dürfte wohl das Folgeprodukt eines sauer katalysierten Tetrazenzerfalls sein (vgl. 3.5.1) . Tetrazen seinerseits kann sich, wie jüngst gezeigt wurde⁷⁹⁾, sauer katalysiert aus Diimin, einem gesicherten Oxidationsprodukt von Hydrazin¹⁴²⁾, bilden. Da aber selbst nach gelungener direkter Überführung von Hydrazin in Tetrazen das - wohl recht schwierige - Problem der Trennung (Hydrazin, Tetrazen, Ammoniumazid, protisches Lösungsmittel) zu meistern ist, dürfte der im folgenden beschriebene Weg vorerst als einziger zur Reindarstellung von Tetrazen geeignet sein.

Ausgehend von käuflichen Produkten sind die (bis zu Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen bekannten) Syntheseschritte in Schema 7, S.95 dargestellt^{*)}. Der letzte Schritt, die eigentliche Darstellungsreaktion (Versuch 74) wird in der Praxis so durchgeführt, daß man eine Maßlösung von Trifluoressigsäure in Methylenchlorid langsam zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen in Methylenchlorid tropft (pro Silylgruppe ein Äquivalent Säure). Wie in 2.3.2. beschrieben, werden dabei sukzessive die Trimethylsilylgruppen durch Protonen ersetzt^{**)}.

*) neben den angegebenen Substanzen sind absoluter Ether, absolutes Methylenchlorid, Kältemittel sowie spezielle Glasapparaturen nötig.

**) selbstverständlich lassen sich auch unvollständig silylierte Tetrazene zur Darstellung von N_4H_4 verwenden (vgl. auch Versuch 42)

Nachdem etwas über die Hälfte der Säure zugetropft ist, fällt Tetrazen (und wohl auch Mono(trimethylsilyl)tetrazen) als schimmernder Niederschlag (Trübung) aus. Man rührt nach vollständiger Zugabe von CF_3COOH bei -78°C einige Zeit nach und entfernt dann im Hochvakuum bei möglichst tiefer Temperatur (-35°C) das Lösungsmittel und den Trifluoressigsäuretrimethylsilylester. Das als farbloser pulveriger Rückstand verbleibende Tetrazen wird durch Sublimation bei ca. -20°C (Auffanggefäß: -78°C) gereinigt. Hochreines Tetrazen (für spektroskopische Untersuchungen) erhält man durch mehrfache Sublimation und Verwerfen von Vorfraktionen.

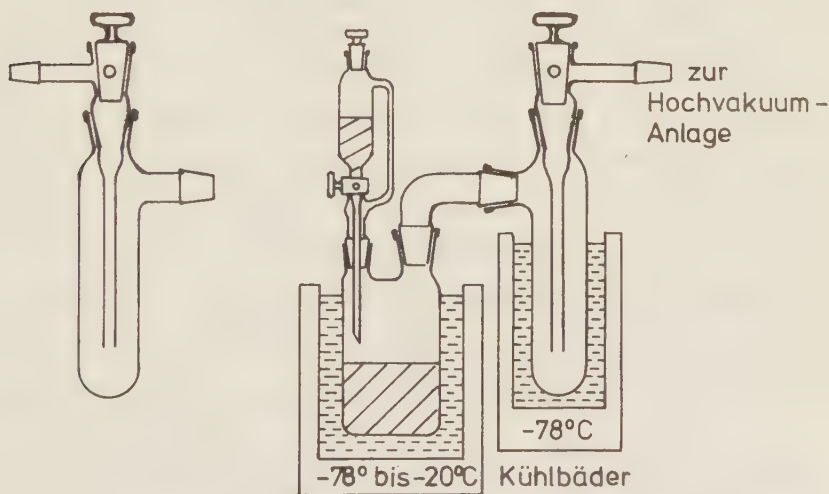


Abb. 15: Darstellungsapparatur für Tetrazen (Mitte und rechts)

Zum Umsublimieren wird der Tropftrichter durch einen Schliffstopfen ersetzt. Eine Zweitsublimation lässt sich leicht durchführen, indem man den Darstellungsteil (Mitte) durch einen zweiten Sublimationsteil (links) ersetzt.

Kaufliche Produkte	Synthesestufen	Ausbeute ^{*)}	Literatur
$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / KOH (für nahezu wasser- freies Hydrazin)	$8 \text{ H}_2\text{NNH}_2$ $\downarrow$ $+ 6 \text{ Me}_3\text{SiCl}$ $- 6 \text{ N}_2\text{H}_5\text{Cl}$		
Me_3SiCl	$2 (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{SiMe}_3)\text{H}$	50%	137)
n-BuLi	$\downarrow$ $+ 2 \text{ BuLi}$ $- 2 \text{ BuH}$		
	$2 (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$	90%	138)
NaN_3 / PhSO_2Cl (für PhSO_2N_3 ¹³⁹⁾	$\downarrow$ $+ 2 \text{ PhSO}_2\text{N}_3$ $- 2 \text{ PhSO}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ $- 2 \text{ N}_2$		
	$2 \text{ Me}_3\text{Si-N=N-SiMe}_3$	50%	95)
CaF_2 / SiO_2 / H_2SO_4 (für SiF_4 ¹⁴⁰⁾)	$\downarrow$ SiF_4		
	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=N-N}(\text{SiMe}_3)_2$	75%	87)
	$\downarrow$ $+ 4 \text{ CF}_3\text{COOH}$ $- 4 \text{ CF}_3\text{COOSiMe}_3$		
	$\boxed{\text{H}_2\text{N-N=N-NH}_2}$	90%	66)

15% d.Th. bez.auf
 absolutes N_2H_4

*) bezogen auf die theoretische Ausbeute des einzelnen
 Schrittes; Erfahrungswerte, nicht optimiert.

Schema 7 : Vollständiger Syntheseweg zu Tetrazen

3.4. Charakterisierung von Tetrazen

3.4.1. Physikalische Eigenschaften

Tetrazen kristallisiert in farblosen Nadeln, die nicht unersetzt schmelzen, sondern bei 0°C unter Stickstoffentwicklung in ein fest-flüssiges Gemisch von Ammoniumazid und Hydrazin übergehen; diese Zersetzung kann explosionsartig erfolgen. Bei $-35^{\circ}\text{C} / 10^{-5}$ Torr läßt sich Tetrazen demgegenüber unersetzt sublimieren.

Die Dichte von Tetrazen bei -40°C beträgt $1,456 \text{ g/cm}^3$. Sie folgt aus der für diese Temperatur berechneten Dichte von CH_2Cl_2 , in dem es bei -40°C gerade schwebt.

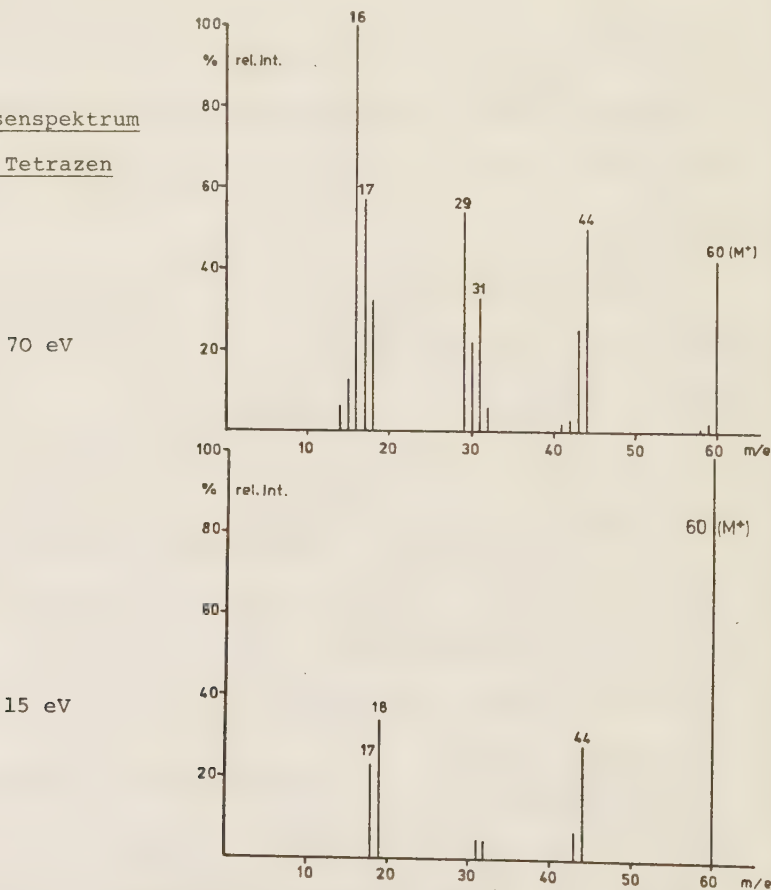
Tetrazen löst sich in Methanol sehr gut, in Methylenchlorid, Tetrahydrofuran und Trimethylamin schlecht (bei -40° ca. $0,05 \text{ mmol / ml}$), in Ether und Pentan sehr schlecht.

Die Brönsted-Basizität (-Acidität) von Tetrazen wurde bisher nicht bestimmt. Sie ist mit Sicherheit geringer (größer) als die von Hydrazin (d.h. $\text{pK}_b > 6,1$; vgl. auch Fußnote S.73). Zum Unterschied von N_2H_4 läßt sich Tetrazen nicht aus Methanol als Sulfat ausfällen.

Das ^1H -NMR-Spektrum von Tetrazen zeigt ein breites Signal bei $5,95 \text{ ppm}$ (Tiefeld gegen $i\text{-TMS}$, CDCl_3), das sich zwischen -80° und 0°C nicht verändert. In Methanol erscheint für die NH_2 -Protonen kein eigenes Signal; das OH-Signal von Methanol ist aber im Vergleich zum CH_3 -Signal erhöht und zu tieferem Feld verschoben. Bei einer 1:2-Mischung von Tetrazen und Methanol ist das Flächenverhältnis beider Signale 1:1.

Zur Aufnahme des Massenspektrums wurde Tetrazen aus einem externen Vorratsgefäß (ca. -35°C) über einen Ganzglaseinlaß direkt in die Ionenquelle sublimiert. Abb.16 zeigt das Massenspektrum von N_4H_4 bei Ionisierungsspannungen von 70 eV und 15 eV.

Abb.16: Massenspektrum
von Tetrazen



Auffällig ist vor allem der Peak $m/e = 18$ (NH_4^+), d.h. der Vorgang $\text{N}_4\text{H}_4^+ \longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{N}_3$ erfolgt offenbar leicht. Die adiabatische Ionisierungsenergie von Tetrazen wurde mit einer Fox - Ionenquelle gemessen: $I_a = 8,6$ eV und stimmt mit dem Fuß der ersten PE-Bande (vgl. Abb.17) gut überein.

Das IR-Spektrum von Tetrazen wurde mit einer Tieftemperatur-Küvette aufgenommen, die es gestattet, eine Substanz im Hochvakuum auf ein gekühltes KBr-Fenster aufzukondensieren. Das Spektrum ist gut reproduzierbar, die Reinheit der Probe an der auf Azid als Verunreinigung zurückgehenden Bande bei 2030 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3$, vs) zu erkennen. Die Intensität der Banden bei 3251 cm^{-1} ; 3168 cm^{-1} und 638 cm^{-1} variiert etwas mit den Aufnahmebedingungen (Kondensationsgeschwindigkeit, Temperatur des Fensters). Abbildung des Spektrums siehe nächste Seite.

Zuordnung (Angaben in cm^{-1})

3345	vs	
3251	s	$\nu\text{ NH}_2$
3168	s	
1595	m	$\delta\text{ NH}_2$
1312	w	
1250	w	
1112	m	$\nu_{\text{as}}\text{N-N}^{*)}$
1080	sh	
840	sh	
753	vs	$\delta\text{ N-N=N}$
638	w	

Intensitäten: vs = sehr stark; s = stark; m = mittel;

w = schwach; vw = sehr schwach; sh = Schulter

Zum Vergleich das IR-Spektrum von Hydrazin (cm^{-1})¹²⁶⁾: 3330 vs; 3200 vs; 1635 vw; 1600 w; 1350 w; 1130 s; 1072 vs; 880 s.

*) Tetramethyltetrazen: 887¹⁴³⁾; Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen 1036 (vgl.S.123)

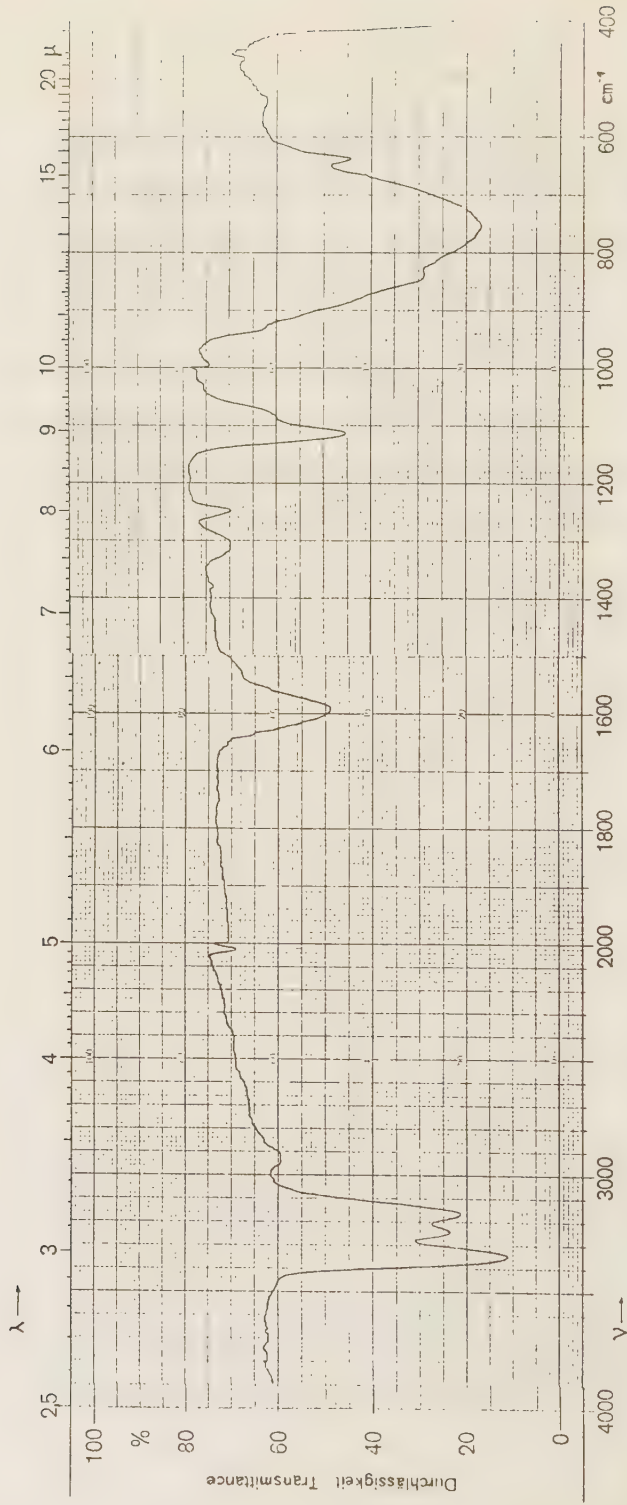
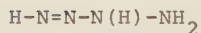


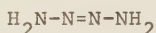
Abb. 16: IR-Spektrum von Tetrazen (Vorratsbehälter -25°C ;
Kondensationszeit 18 min; KBr-Fenster -196°C)

3.4.2. Geometrische Struktur

Für Tetrazen sind 2 Konstitutionsisomere zu diskutieren:



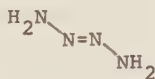
1-Tetrazen



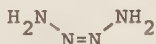
2-Tetrazen

Für das Vorliegen von 2-Tetrazen^{*)} sprechen chemische Argumente (Darstellung aus Tetrakis(trimethylsilyl)-2-tetrazen; relative thermische Stabilität, alle bekannten H-substituierten Azoverbindungen sind wesentlich thermolabiler; Derivatbildung (vgl. 3.6.), spektroskopische Eigenschaften (vgl. 3.4.1. und 3.4.3.) und die gute Übereinstimmung der von J.Kroner durchgeführten MO-Berechnungen mit den PE-spektroskopischen Befunden¹⁰⁰⁾.

Für 2-Tetrazen sind zusätzlich zwei Konfigurationsisomere möglich:



trans-Tetrazen

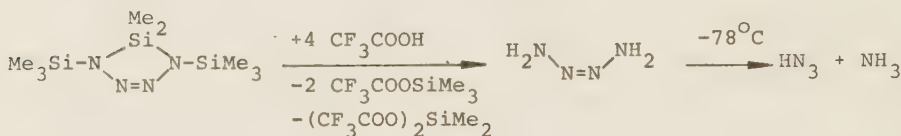


cis-Tetrazen

Chemische Befunde, die eindeutig für die trans-Struktur sprechen, sind wiederum Darstellung und Derivatbildung (eine cis-trans-Isomerisierung durch Rotation um die N=N-Bindung oder Inversion am Azostickstoff ist unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht zu erwarten). Zudem ist nach Untersuchungen von G.Ziegler bekannt¹¹³⁾, daß das durch Protolyse aus 5,5-Dimethyl-1,4-bis(tri-

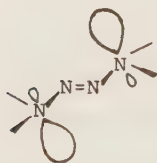
*) Eine Röntgenstrukturuntersuchung von N_4H_4 ist seit geraumer Zeit im Arbeitskreis M.Veith, Karlsruhe im Gange.

methylsilyl)-4,5-dihydro-1H-5-silatetrazol entstehende cis-Tetrazen bereits bei tieferen Temperaturen zu Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure zerfällt:

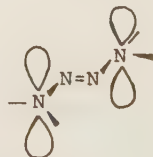


Auch die spektroskopischen Eigenschaften der Substanz stehen in Einklang mit der angenommenen trans-Struktur (beispielsweise erscheint keine N=N-Valenzschwingung im IR-Spektrum, zudem sollte ein cis-Tetrazen im UV-Spektrum (3.4.3) bei kürzeren Wellen absorbieren).

Hinsichtlich möglicher Konformationsisomerer ergeben sich zwei Fragen: Zum ersten können die N-Atome 1 und 4 sp^3 -hybridisiert (ψ -tetraedrisch) sein wie beispielsweise in Hydrazin oder Cyanamid¹⁴¹⁾ oder aber sp^2 -hybridisiert (ψ -planar) wie in Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen⁹⁸⁾ bzw. Diformylhydrazin¹⁰¹⁾.



ψ -tetraedrisch



ψ -planar

Die Frage konnte anhand des PE-Spektrums zugunsten der ersten Möglichkeit entschieden werden (siehe 3.4.3.).

Die zweite Fragestellung betrifft die Möglichkeit einer behin-

dernten Rotation um die N-N-Bindung, die Anlaß zur Bildung von Rotameren geben könnte. Die Lösung dieses Problems bleibt einer detaillierten IR-Studie vorbehalten.

3.4.3. Elektronische Struktur

Um Informationen über die elektronische Struktur des Tetrazens zu erhalten, haben wir das Photoelektronenspektrum des Tetrazens aufgenommen (Abb.17). Aus den vertikalen Ionisierungsenergien (I_v) erhält man unter Berücksichtigung des Koopmans-Theorems die (relativen) Energien der besetzten Molekülorbitale. Das UV-Spektrum (Abb.18) liefert zusätzlich die Größenordnung für den energetischen Abstand von HOMO und LUMO ($268 \text{ nm} = 4.6 \text{ eV}$).

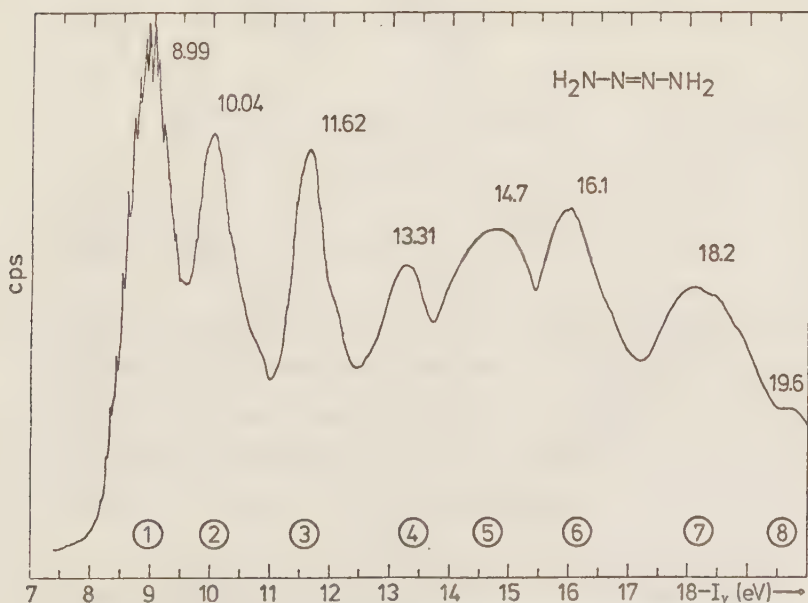
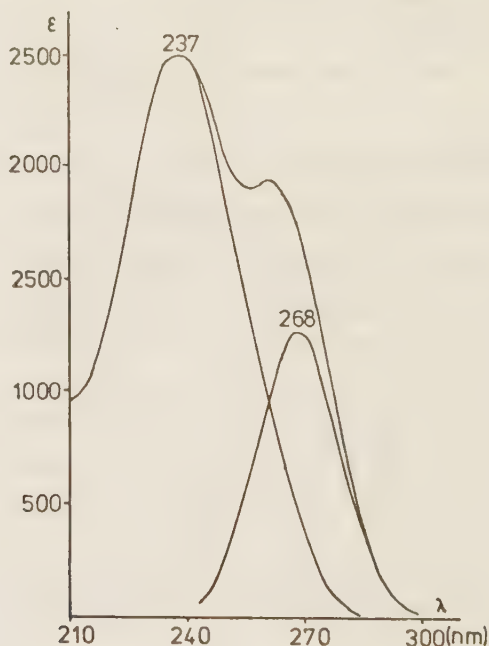


Abb. 17: Photoelektronenspektrum von Tetrazen

Das PE-Spektrum weist im Energiebereich bis 21,2 eV acht Banden auf, die sich über eine qualitative MO-Betrachtung zuordnen lassen. In Abb.19 sind die gefundenen Ionisierungspotentiale in ein MO-Schema eingetragen, das zugleich die n- und π -Wechselwirkungen in Tetrazen veranschaulicht. Die Ableitung

Abb.18: UV-Spektrum
von Tetrazen
(aufgenommen
in THF)



der Orbitalsequenz basiert auf den vertikalen Ionisierungsenergien von trans-Azomethan und Ammoniak unter Berücksichtigung der induktiven Effekte (beide Bezugssubstanzen sind im Tetrazen formal mit elektronegativen Substituenten versehen) und der konjugativen Wechselwirkung des π -Systems der Azogruppe mit den $n\pi$ -Orbitalen der Aminogruppen.

Zweifellos ist die erste PE-Bande des Tetrazens nach Form und Schwingungsfeinstruktur ($\nu = 650 \text{ cm}^{-1}$, ca. 15 Progressio-

nen; vgl. auch Ammoniak und Cyanamid¹⁴⁴⁾ der Ionisierung des π_3 -Orbitals zuzuschreiben. Dieses resultiert aus einer anti-bindenden Linearkombination des π -Orbitals der Azogruppe mit n_1+n_2 der Aminogruppen (mit größeren Beiträgen der Aminogruppenorbitale). Die zweite (und vierte) PE-Bande wird der Ionisierung des n_+ - (n_-) Orbitals der Azogruppe zugeordnet. Für beide Orbitale ist eine induktive Stabilisierung von ca. 1 eV

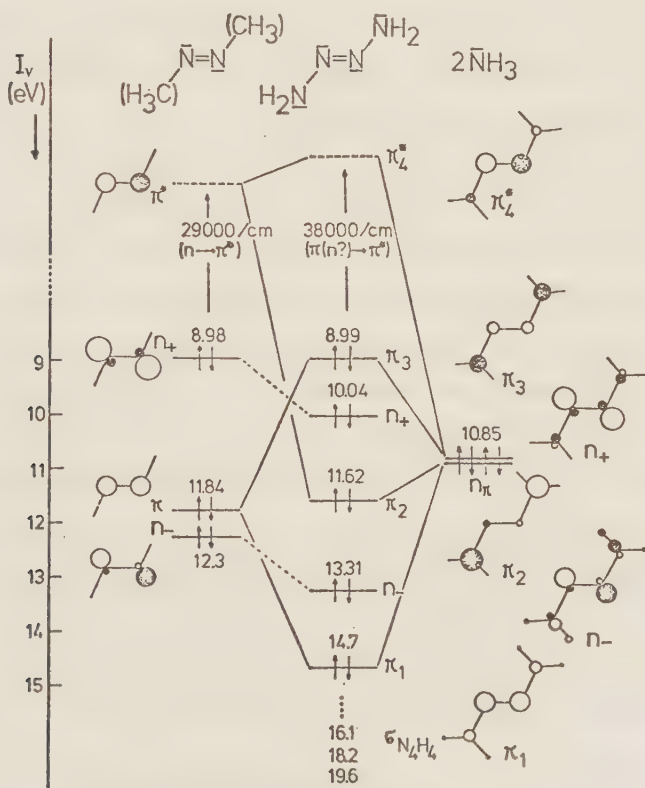


Abb. 19: MO-Schema von Tetrazen

(vertikale Ionisierungsenergien in eV)

anzunehmen. Die n_-/n_+ - Aufspaltung entspricht etwa der in Azomethan. Die dritte PE-Bande entspricht der n_1-n_2 -Kombination der Amino- n_π - Orbitale (mit geringen Beiträgen vom π^* -Orbital der Azogruppe, das dadurch destabilisiert wird). Der Abstand von n_1+n_2 und n_1-n_2 kann als Hinweis auf eine ecliptische Stellung von n_1 und n_2 (vgl.¹⁴⁵⁾) gewertet werden^{*}). Für die fünfte PE-Bande bleibt das totalbindende Orbital π_1 , das gegenüber dem π -Orbital von Azomethan um 2,9 eV abgesenkt ist!

Das qualitativ abgeleitete Wechselwirkungsdiagramm konnte zusätzlich durch CNDO/S -Rechnungen¹⁴⁶⁾ unter der Annahme pyramidaler^{**)} Aminogruppen bestätigt werden: $\pi_3 = 8,51$ eV; $n_+ = 10,13$ eV $\pi_2 = 11,67$ eV; $n_- = 13,92$ eV; $\pi_1 = 14,44$ eV. Auch die drei verbleibenden σ -Orbital-Ionisierungen des Tetrazens stimmen befriedigend mit den berechneten Werten überein und bestätigen somit das angewandte Rechenmodell.

Aus dem Photoelektronenspektrum sowie dem daraus abgeleiteten MO-Schema lassen sich u.a. folgende Ergebnisse entnehmen: 1. Durch beachtliche π -Wechselwirkung entlang der Tetrazenkette (vier π -Orbitale, 6e - System) avanciert ein Tetrazenorbital vom π -Typ zum höchsten besetzten Orbital. Alle bisher bekannten Azoverbindungen $R-N=N-R$ mit $R \neq$ Aminogruppe haben höchste besetzte Orbitale vom n-Typ, erkenntlich auch am intensitätsschwachen $n \rightarrow \pi^*$ - Übergang im UV-Spektrum (in Triazenen und Tetrazenen findet man demgegenüber eine Koinzidenz von $n \rightarrow \pi^*$ - und

*) In Tetramethyltetrazen, für das ein Diederwinkel diskutiert wird¹⁴⁷⁾ ist dieser Abstand um 0,54 eV¹⁴⁸⁾ kleiner!

**) Für planare Aminogruppen konnte keine vergleichbare Übereinstimmung von berechneter Orbital- und experimenteller Ionisierungsenergie erzielt werden.

$\pi \rightarrow \pi^*$ - Übergängen¹⁴⁹⁾).

2. Die π -Konjugation muß sich nicht zwangsläufig in einer ausgeprägten Bindungsverkürzung (Bindungsverlängerung) der NN-Einfachbindung (NN-Doppelbindung) auswirken, da das ebenfalls stark delokalisierte Elektronenpaar im π_3 -Orbital der Änderung dieser Bindungsabstände entgegenwirkt. Ein Tetrazen-Radikalkation $N_4H_4^+$ sollte demgegenüber verkürzte NN-Einfach- und verlängerte NN-Doppelbindungen aufweisen¹⁵⁰⁾ und mithin bezüglich des radikalischen Zerfalls stabilisiert sein (Erhaltung des Tetrazengerüsts bei Oxidationsreaktionen, vgl. 2.3.5 und Fußnote S. 80). Das Umgekehrte ist aufgrund des MO-Schemas für ein Radikalanion $N_4H_4^-$ zu erwarten (Reduktion, vgl. 2.3.5).

3. Die Strukturierung der ersten PE-Bande des Tetrazens sowie der Befund, daß für sp^2 -hybridisierte Stickstoffatome keine ausreichende Übereinstimmung von Rechnung und Experiment erzielt wurde, läßt sich als Hinweis auf das Vorliegen sp^3 -hybridisierter Stickstoffatome der Aminogruppen in Tetrazen werten.

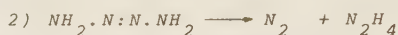
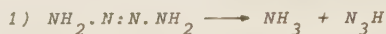
3.5. Chemische Eigenschaften von Tetrazen

Von den chemischen Eigenschaften des Tetrazens wurde die Thermolyse genauer untersucht. Daneben wird von Reaktionen mit elektrophilen Verbindungen berichtet. Einige der entstehenden neuen Tetrazenderivate werden in 3.6. beschrieben.

3.5.1. Thermolyse von Tetrazen

Mit Respekt liest man in einer 1913 erschienenen Publikation von O. Diels und M. Paquin¹⁵¹⁾ über Spaltungen der Azo-dicarbonsäure:

".... Er (Angeli) erklärte die Bildung der Stickstoffwasserstoffsäure durch die Annahme, daß zunächst Diimid, NH:NH , auftritt, das aber nicht beständig ist, und sich sofort zu dem hypothetischen Tetrazen $\text{NH}_2\cdot\text{N:N:NH}_2$, von dem E. Fischer¹⁵²⁾ die ersten Derivate hergestellt hat, polymerisierende. Dieses seinerseits könnte einmal in Stickstoffwasserstoffsäure und Ammoniak, andererseits in Stickstoff und Hydrazin zerfallen:

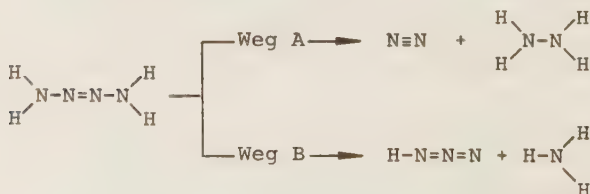


Im besten Einklang mit dieser Theorie...."

Hier könnte man 65 Jahre später ergänzen: ".... stehen die Experimentalergebnisse, die erhalten wurden, als wir nunmehr isoliertes Tetrazen zerfallen ließen....".

a) Experimentelle Ergebnisse:

Läßt man reines, festes Tetrazen langsam warm werden (Versuch 75), so entsteht bei ca. 0°C unter Aufblähen, gelegentlich unter Verpuffen ein farbloser Kristallbrei. Nach analytischer Aufarbeitung (vgl. C.1.4.) findet man durchschnittlich^{*)} 30% Ammoniak, 30% HN_3 , 70% Stickstoff und 70% Hydrazin. Es liegt nahe, daß Tetrazen auf zwei Wegen A und B zerfällt:



*) Die Verteilung auf die Wege A und B schwankt um $\pm 4\%$, die analytischen Werte von HN_3/NH_3 respektive $\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4$ stimmen jeweils innerhalb der methodisch bedingten Fehlergrenzen ($\pm 1\%$) überein.

Die Thermolyse von in Methanol (Versuch 76) bzw. in Methylenchlorid (Versuch 77) gelöstem Tetrazen führt zu anderen Ausbeuteverhältnissen: in Methanol ("basisches" Lösungsmittel) wird 40% (60%) Weg A (Weg B), in Methylenchlorid dagegen 7% (93%) Weg A (Weg B) beschrifteten:

Thermolyse von Tetrazen				
		rein	in MeOH	in CH_2Cl_2
Weg A	$\longrightarrow \text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2$	70%	40%	7%
Weg B	$\longrightarrow \text{NH}_4\text{N}_3$	30%	60%	93%

Die Thermolyse von Tetrazen in Methanol läßt sich ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgen (Abnahme des Flächenverhältnisses $(\text{NH}_2 + \text{OH}) : \text{CH}_3$); allerdings ließen sich bisher keine reproduzierbaren Meßwerte für eine kinetische Auswertung erhalten. Eine ^1H -NMR-kinetische Auswertung des Tetrazenzerfalls in CDCl_3 läßt sich wegen der geringen Löslichkeit von N_4H_4 im Chloroform nicht durchführen.

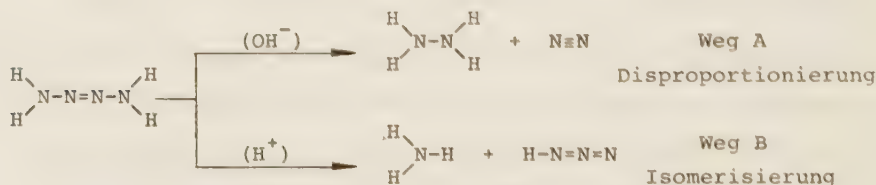
Gibt man etwas Kaliumhydroxid zur methanolischen Lösung von Tetrazen (Versuch 78), so wird augenscheinlich zwar nicht die Thermolysegeschwindigkeit von Tetrazen verändert, wohl aber die Ausbeute an Hydrazin und Stickstoff (Weg A) erhöht. Umgekehrt wird bei Zusatz von Säure (Trifluoressigsäure (Versuch 79) oder Schwefelsäure) weniger Hydrazin und Stickstoff gebildet.

Thermolyse von Tetrazen (0,07 M in MeOH)

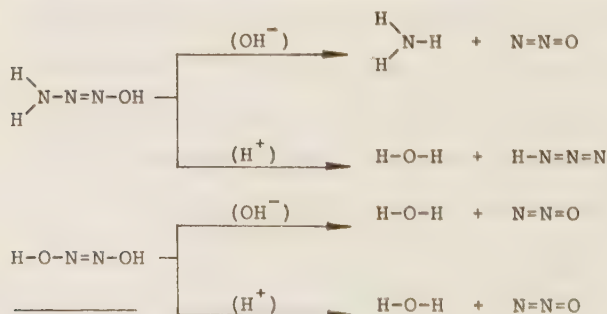
Zusatz	2 mmol KOH	1 mmol KOH	neu- tral	1 mmol CF ₃ COOH	2 mmol CF ₃ COOH
Weg A → N ₂ H ₄ /N ₂	87%	79%	40%	12%	9%
Weg B → NH ₄ N ₃	13%	21%	60%	88%	91%

b) Mechanismus der Tetrazenthermolyse

Aufgrund der pH-Abhängigkeit der relativen Ausbeuten an N₂H₄/N₂ und NH₄N₃ muß man annehmen, daß Weg A basenkatalysiert und Weg B säurekatalysiert ist:

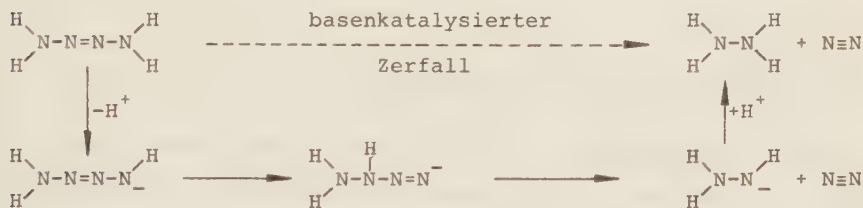


Auch von Hydroxytriazen^{*)} und Hyposalpetriger Säure⁷⁵⁾, den Hydridisosteren von Tetrazen (vgl. auch Kap.2) ist bekannt, daß es einen säure- und einen basenkatalysierten Zerfall gibt:



*) Die Reaktion von HNO₂ mit N₂H₄ bei verschiedenem pH wurde analytisch untersucht, intermediär gebildetes H₂N=N=N-OH UV-spektroskopisch (225 nm) nachgewiesen.¹⁵³⁾

Der basenkatalysierte Zerfall verläuft wohl über eine Deprotonierung von Tetrazen, gefolgt von einer (vermutlich raschen) Umlagerung in ein 1-Tetrazenid (höhere Acidität des sp^2 -Stickstoffs). Dieses sollte mit Vorteil zu Stickstoff und Hydrazid zerfallen, welches abschließend reprotoniert wird:



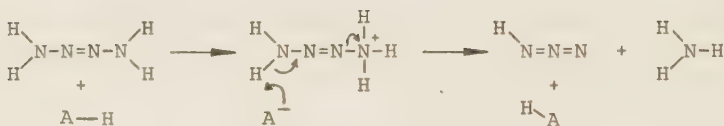
Diese Vorstellung wird gestützt durch Versuche mit ^{15}N -markiertem Tetrazen. Von R.Meyers synthetisiertes Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen, welches zu 53% aus 1,2,3,4- ^{14}N -, zu 37% aus 1,2- ^{15}N , 3,4- ^{14}N - und zu 6% aus 1,2,3,4- ^{15}N -Tetrazen bestand, wurde gemäß 3.3. desilyliert. Der durch Thermolyse entstandene Stickstoff wurde massenspektroskopisch auf seine Zusammensetzung untersucht:

	Thermolysestickstoff		
	$^{28}\text{N}_2$	$^{29}\text{N}_2$	$^{30}\text{N}_2$
gefundener N_2	74%	3%	23%
berechnet* für N_2			
aus Position N-1/N-2	74%	2%	24%
aus Position N-2/N-3	56%	38%	6%

*) zur Berechnung siehe Dissertation R.Meyers

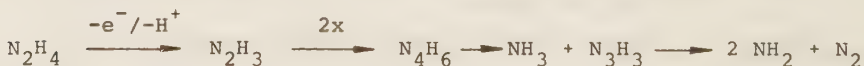
Der sauer katalysierte Zerfall wird vermutlich durch Anlagerung eines Protons an das Tetrazen eingeleitet. Das entstehende Tetra-

zeniumkation zerfällt dann wohl durch Abgabe eines Protons an das Säureanion:

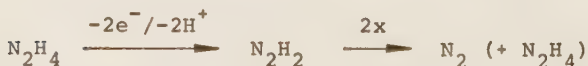


c) Folgerungen aus der Tetrazenthermolyse

Hydrazinoxidation: Im Zusammenhang mit dem nunmehr zugänglichen trans-2-Tetrazen und dessen thermischem Zerfall (Reaktionswege, pH-Abhängigkeit) soll nochmals auf die Theorien eines Mechanismus der Hydrazinoxidation eingegangen werden. Neben dem als gesichert geltenden Reaktionsverlauf über Tetrazan und Triazen zu Ammoniak und Stickstoff bei Einelektronenoxidationen

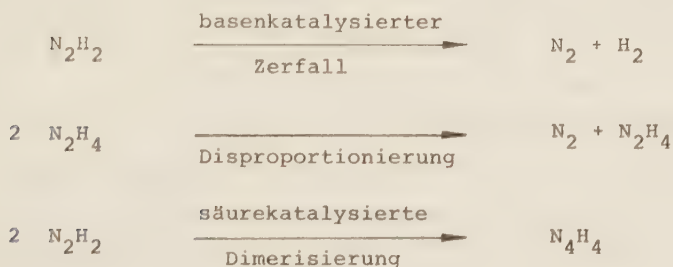


bzw. über Diazen zu Stickstoff bei Zweielektronenoxidation (2x Einelektronenoxidation)

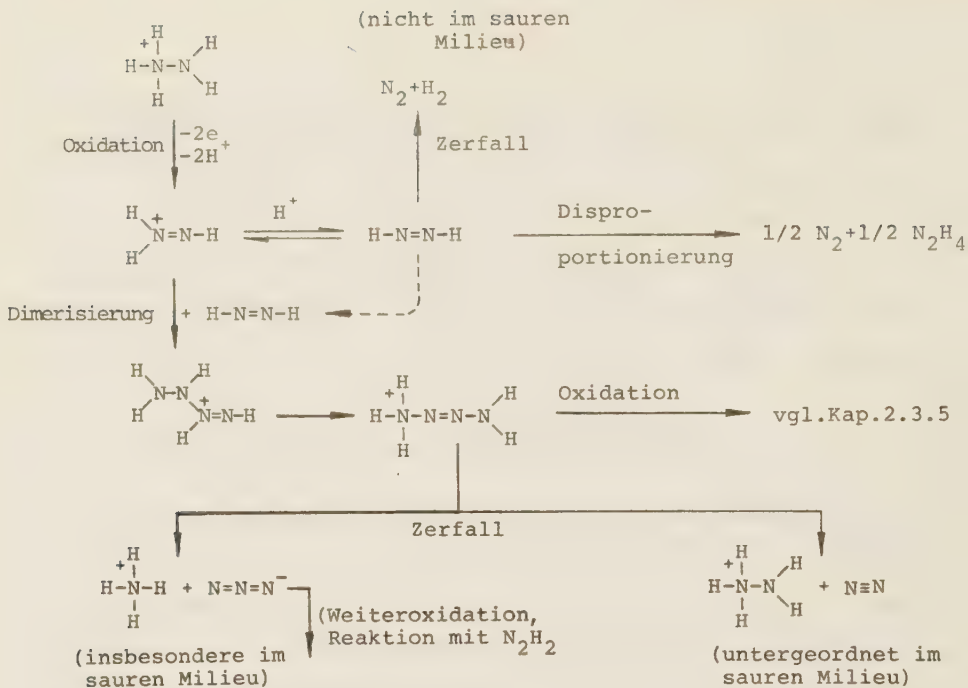


ist der Weg der Oxidation von Hydrazin zu Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure mit Zweielektronenoxidationsmitteln, die bevorzugt im stark sauren und bei erhöhter (!) Temperatur erfolgt, noch unklar. Offenbar führt er aber über Diazen, das laut Literatur¹⁴²⁾ unkatalysiert im wesentlichen unter Disproportionierung in $\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4$, basenkatalysiert unter Zerfall in N_2/H_2 thermolysiert (eine Weiteroxidation zu Stickstoff ist in den unter-

suchten Fällen langsamer als Disproportionierung oder Zerfall). Darüberhinaus konnte kürzlich von H.-W.Häring nachgewiesen werden, daß Diazen, generiert aus Bis(trimethylsilyl)diimin mit etherischer HCl^{79} , säurekatalysiert zu Tetrazen dimerisiert (Nachweis massenspektrometrisch und durch Überführung in $(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_4$, vgl.Kap.3.6.2):

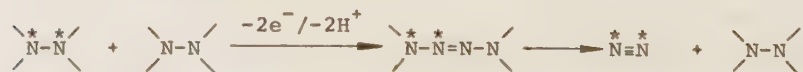


Da auch der Tetrazenzerfall in Ammoniumazid säurekatalysiert ist, könnte mithin die Hydrazinoxidation auf dem Wege über Diazen und Tetrazen zu Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure führen. Die Ausbeutezunahme an NH_3 und HN_3 in der Wärme (falls keine Folgeoxidation vorliegt) könnte damit erklärt werden, daß erst bei höheren Temperaturen die Lebensdauer von Tetrazen kurz genug ist, um dessen Weiteroxidation unmöglich zu machen. Folgendes Schema faßt die Überlegungen zur Hydrazin-Oxidation im stark sauren Milieu zusammen:



Schema 8: Hydrazinoxidation im sauren Milieu

Die Oxidation von Hydrazin im schwach sauren, neutralen und basischen Medium liefert neben Stickstoff nur wenig Ammoniak und Spuren oder keine Stickstoffwasserstoffsäure. Der entstehende Stickstoff hat die gleiche Isotopenzusammensetzung wie das Ausgangshydrazin¹³³⁾. Daraus wurde in der Vergangenheit geschlossen, daß eine Dimerisierung zu Tetrazen nicht stattfindet^{*)}. Wir wissen nunmehr, daß zumindest dieser Schluß verkehrt ist, denn Tetrazen zerfällt unter Herausspaltung von N_2 aus Position 1 und 2 und nicht aus Position 2 und 3:



*) Man nahm an, daß Tetrazen analog zu organisch substituierten Tetrazenen unter Herausspaltung des "mittleren" Stickstoffs zerfällt.

Stickstoffixierung: Die mögliche Bildung von Tetrazen aus Diimin legt nahe, Tetrazen als Zwischenprodukt der biologischen Stickstoffixierung zu diskutieren.



Nitrogenase¹⁵⁴⁾ enthält saure Metallzentren, an denen eine Dimerisierung von Diimin^{*} möglich sein könnte. Eine Weiterreduktion zu Tetrazen, welches über Triazen in Stickstoff und Ammoniak zerfällt, ist dann aber ausgeschlossen, da zum einen aus ¹⁵N, ¹⁵N-markiertem Stickstoff kein gemischter Stickstoff produziert wird, zum anderen 2-Butin (im Gegensatz zu Acetylen und Propin) nicht reduziert wird, was auf die sterischen Verhältnisse des aktiven Zentrums zurückgeführt wird¹⁵⁵⁾. Von den Zerfallswegen A und B des Tetrazens wäre der Weg zu Hydrazin und Stickstoff (Weg A) wohl mit der Isotopenmarkierung vereinbar, die Weiterreaktion von Hydrazin^{*} bliebe ungeklärt. Weg B zu Ammoniumazid mit anschließender Azid-Reduktion^{*} stimmt wiederum nicht mit den Markierungsexperimenten überein. Tetrazen als Zwischenstufe der biologischen Stickstoffixierung erscheint demnach wenig wahrscheinlich.

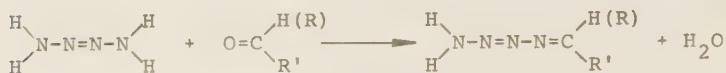
3.5.2. Reaktion von Tetrazen mit Elektrophilen

Tetrazen ist weniger basisch als Hydrazin (vgl. z.B. Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ mit CF_3COOH). Es dürfte entsprechend auch ein schwächeres Nucleophil sein^{**)}. Mit Benzal-

^{*)} Weder Diimin noch Hydrazin sind offenbar Substrate der Nitrogenase¹⁵⁴⁾. Dagegen wird Azid dreimal so schnell reduziert ($\rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}_2$) wie molekularer Stickstoff.

^{**)} Man denke auch an die elektrophile aromatische Substitution: Aromatische Amine werden am Kern leicht, Azoverbindungen schwer elektrophil substituiert.

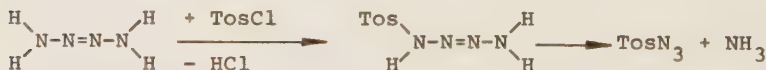
dehyd, Aceton, Acetophenon und Benzophenon, die sich mit Hydrazin leicht umsetzen, wurde demgemäß keine Reaktion im Sinne von



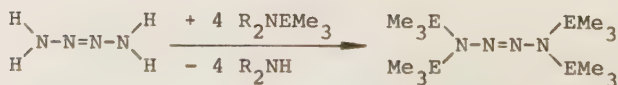
gefunden. Durch die Reaktion von Tetrazen mit Carbonsäurechloriden gelangt man demgegenüber zu 1,4-Bis(acyl)tetrazenen:



Für $\text{R} = \text{CH}_3$ läuft die Reaktion bei -40°C , für $\text{R} = \text{Ph}$ bei -35°C ab. Darstellung und Eigenschaften der neuen Tetrazenderivate wird in 3.6.1 beschrieben. Die Synthese eines Formyltetrazens durch Umsetzung von Tetrazen mit Ameisensäureformylester gelang nicht. Beim Versuch einer Darstellung von Tosyltetrazen (Versuch 85) wurden nur Tosylazid und Ammoniumchlorid isoliert. Diese Produkte könnten Folgeprodukt eines intermediär entstandenen Tosyltetrazens sein.



Setzt man Tetrazen mit R_2NEMe_3 ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$) um, so erfolgt bereits bei Temperaturen unterhalb -60°C rasche Reaktion:



Eine Zwischenstufe der Germylierung bzw. Stannylierung (Bis- oder Tris(trimethylgermyl bzw. -stannyl)tetrazen) konnte nicht aufgefunden werden. Darstellung, Eigenschaften und Thermolyse der Verbindungen werden in 3.6.2. beschrieben.

3.6. Darstellung und Eigenschaften einiger aus Tetrazen gewonnener Tetrazenderivate

Bei den durch Acylierung von Tetrazen zugänglichen 1,4-Bis(acyl)tetrazenen handelt es sich um die ersten nicht voll substituierten Organyltetrazene^{*)}. Sie sind im Hinblick auf die Synthese langer organylsubstituierter Stickstoffketten von Interesse^{**)}.

Die durch Germylierung bzw. Stannylierung entstehenden tetrasubstituierten Tetrazene $(\text{Me}_3\text{E})_4\text{N}_4$ (E = Ge, Sn) stellen die Gruppenhomologen zu dem in Kap.2 beschriebenen Tetrasilyltetrazen (E = Si) dar. Tetrakis(trimethylgermyl)tetrazen entsteht untergeordnet auch bei der Thermolyse von Bis(trimethylgermyl)diimin (vgl. S.47). Wegen der schlechten Zugänglichkeit des Letzteren ist allerdings diese Reaktion nicht zur Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_4$ geeignet⁸⁷⁾.

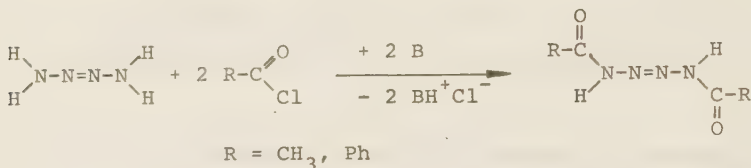
3.6.1. Neue organische Derivate von Tetrazen

1,4-Diacetyltetrazen (Versuch 82) und 1,4-Dibenzoyltetrazen (Versuch 83) bilden sich beim Zutropfen des Säurechlorids

^{*)} zu Trimethyltetrazen vgl.⁶⁷⁾

^{**)} Beispielsweise entsteht aus 1,2-Diacetylhydrazin und Diazoniumchlorid ein Hexazatrien¹⁵⁶⁾: $2 \text{ArN}_2^+ + \text{Ac(H)N-N(H)Ac} \xrightarrow{-2\text{H}^+} \text{Ar-N=N-N-N=N-Ar}$
 $(\text{Ac} = \text{CH}_3\text{CO})$ $\text{Ac} \quad \text{Ac}$

zu einer auf -30°C gekühlten Lösung von Tetrazen in CH_2Cl_2 , der etwas Triethylamin oder Pyridin zugesetzt ist:



Bis(acyl)tetrazen und das Hydrochlorid der Base fallen aus. Umkristallisieren des Niederschlags aus heißem Methanol führt zu analysenreinem, in farblosen Kristallplättchen kristallisierenden Bis(acyl)tetrazen (Ausbeuten um 60% d.Th.; nicht optimiert, Verluste vorwiegend durch Umkristallisation).

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{N}-\text{C}-\text{R} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	Fp.	$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (i-TMS, Hz, Tieffeld)	UV-Spektrum (λ_{max} [nm] (ϵ))
$\text{R} = \text{CH}_3$	140°C	134 (Benzol)	231 (2600) 263 (10400) (MeOH)
$\text{R} = \text{Ph}$	161°C	477 (M; 2H) 444 (M; 3H) (MeOH)	233 (7200) 267 (7800) (MeOH) 298 (14000)

Tab.6: Schmelzpunkte, $^1\text{H-NMR}$ - und UV-Spektren der Bis(acyl)tetrazene

Die Verbindungen sind schwerlöslich in organischen Lösungsmitteln sowie in Wasser, löslich in wässriger oder alkoholischer Alkalilauge, aus der sie durch Säure wieder ausgefällt werden können. Die Bis(acyl)tetrazene zersetzen sich bei ca. 190°C unter Stickstoffentwicklung wohl hauptsächlich zu 1,2-Bis(acyl)-hydrazinen.

Die erstaunliche Stabilität der Acyltetrazene hängt einer-

seits mit der Herabsetzung der Basizität^{*)}, andererseits mit der Verminderung der Abstoßung der freien Elektronenpaare entlang der Stickstoffkette zusammen. In diesen beiden Wirkungen ist die Acylgruppe der Trimethylsilylgruppe vergleichbar. Auch ist von Acyl- und Silyl-Substituenten gleichermaßen bekannt, daß sie eine Umhybridisierung von Aminogruppen bewirken. Nahezu alle stabilen kettenförmigen Stickstoffverbindungen in der organischen Chemie tragen eine oder mehrere Acylgruppen. Daneben tritt in stabilen Verbindungen häufig das Strukturelement $(\text{N}=\overset{\text{I}}{\text{N}}-\text{N})$ auf.

*) Trimethyltetrazen, bei dem die Basizität des Aminstickstoffs erhöht sein dürfte, ist instabiler als N_4H_4 !

IR-Spektren der Tetrazene (RCO)₂H₂N₄- (aufgenommen als Presslinge in KBr)

R = CH ₃	R = Ph	Zuordnung
3440 m,br	3320 m,br ^{*)}	v NH
3100 m	3160 s,br	
2195 m	3070 vw	
2910 w	3010 w	v CH
2880 w	2980 w	
1760 vw		
1665 vs	1665 vs ^{**) (}	v C=O
1635 m,sh		
1515 vw	1650 s	v C=C
1490 w	1600 m	
1420 vw	1580 m	und δ_{as} CH ₃
	1550 m	
	1510 s	
1370		δ_s CH ₃
1320 s	1270 vs	δ NH
1140 m	1140 s	v _s NN
1050 vw	1080 vw	
1025 m	1050 vw	v _{as} N-N
	930 m	
780 m,br		ζ CH ₃
670 vw	710 m	
550 m	690 s	
390 m	680 s	
	450 vw	

Alle Angaben in cm⁻¹

Die Abkürzungen für die Intensitäten: vw = sehr schwach, w = schwach
m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter, br = breit

^{*)} Dibenzoylhydrazin zeigt eine verhältnismäßig scharfe Bande bei 3250 cm⁻¹

^{**)} Dibenzoylhydrazin: 1630 cm⁻¹

Massenspektren der Tetrazene $(\text{RCO})_2\text{H}_2\text{N}_4$

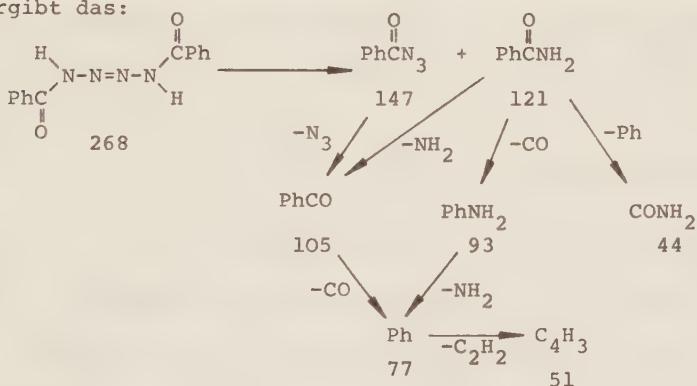
R = CH_3 :

m/e	15	32	42	43	44	59	60	73	102	115	144 (M [*])
rel.Int.	46	38	46	71	56	64	83	68	<u>100</u>	15	88

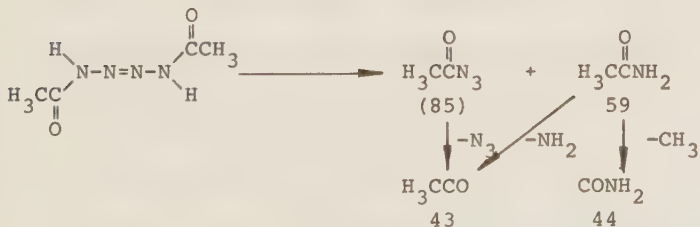
R = Ph:

m/e	44	50	51	52	77	93	105	121	147	217	268 (M [*])
rel.Int.	19	26	31	17	88	21	<u>100</u>	72	5	7	6

Um diese Bruchstücke zu erklären, muß man einen Zerfall der Stickstoffkette unter H-Wanderung annehmen. Im Fall von R = Ph ergibt das:

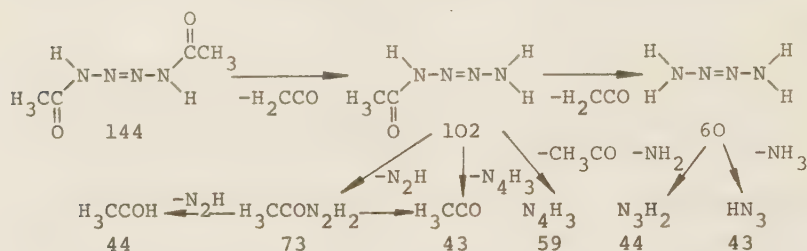


Der entsprechende Zerfall für R = CH_3 liefert:



Dieser Zerfall unter Bruch der Stickstoffviererkette tritt

allerdings beim Diacetyltetrazen in den Hintergrund. Eine Hauptrolle spielen Ketenabspaltungen. So führen zwei solche Reaktionen sogar zu einem intensiven Peak bei $m/e = 60$, welcher nur von einem "Tetrazen" N_4H_4 herrühren kann.

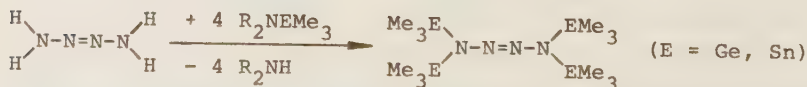


Die endgültige Zuordnung einiger Bruchstücke wäre nur durch eine Massenfeinbestimmung zu erreichen.

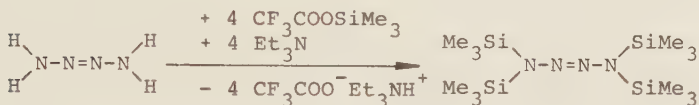
3.6.2. Neue anorganische Derivate von Tetrazen

a. Darstellung von $(Me_3E)_4N_4$ ($E = Si, Ge, Sn$)

Zur Darstellung von Tetrakis(trimethylgermyl)tetrazen (Versuch 85) bzw. Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazen (Versuch 84) tropft man bei $-50^\circ C$ Me_2NGeMe_3 bzw. Et_2NSnMe_3 zu einer Suspension von Tetrazen in CH_2Cl_2 . Dabei löst sich Tetrazen laufend nach, so daß nach kurzer Zeit eine farblose, klare Lösung entsteht. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile und Umkristallisieren aus Pentan in der Kälte erhält man die Tetrazenderivate in farblosen Kristallen. Ausbeuten um 80% d.Th.



Eine Silylierung mit $\text{Et}_2\text{NSiMe}_3$ führt nur zu 1,4-Bis(trimethylsilyltetrazen⁸³). Vollständige Silylierung erfolgt dagegen mit $\text{CF}_3\text{COOSiMe}_3/\text{Et}_3\text{N}$ (vgl.S. 71):



b. Charakterisierung der Tetrazene $(\text{Me}_3\text{E})_4\text{N}_4$ (E = Si, Ge, Sn)

Die Tetrazene $(\text{Me}_3\text{E})_4\text{N}_4$ sind in den gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich. $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ ist kaum, $(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_4$ stark, $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ extrem feuchtigkeits-, $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ zudem luftempfindlich. Alle drei Tetrazene sind thermisch bis über 100°C stabil (zur Thermolyse vgl. d.). Die Kenndaten der Verbindungen sind in Tab. 7 zusammengefaßt.

$(\text{Me}_3\text{E})_4\text{N}_4$	Fp.	Sbtp. ^{a)}	IE ^{b)}	UV(Pentan)	¹ H-NMR; Hz, i-TMS	
	°C	°C	eV	$\lambda_{\text{max}}, \text{nm} (\epsilon)$	C_6H_6	Pentan
E = Si	46	40	7,37	239 (5500) 254 (9700)	16,7	12,3
E = Ge	71	45	7,10	298 (3120) 254 (1800)	26,5	21,4
E = Sn	88	60	-	314 (17400) 262 (3300)	17,4 ^{c)}	13,8 ^{c)}

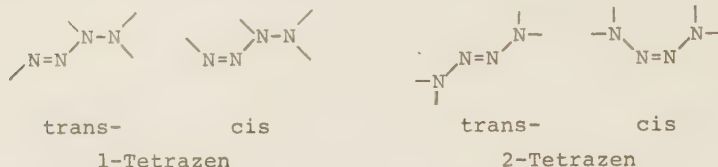
a) Im Hochvakuum b) PE-spektroskopisch bestimmt.

c) $J^{117}\text{Sn} = 53,8 \text{ Hz}$, $J^{119}\text{Sn} = 56,4 \text{ Hz}$.

Tab.7: Kenndaten der Tetrazene $(\text{Me}_3\text{E})_4\text{N}_4$

c. Struktur der Tetrazene $(\text{Me}_3\text{E})_4\text{N}_4$ ($\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$)

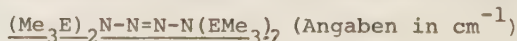
Wie für Tetrazen N_4H_4 sind auch für die Tetrazene $(\text{Me}_3\text{E})_4\text{N}_4$ vier Strukturmöglichkeiten zu diskutieren:



Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen (1 Signal; Tab.7) sprechen dafür, daß jeweils nur eines der wiedergegebenen Isomeren und zwar das Isomere mit 2-Tetrazen-Konstitution vorliegt. Die Schwingungsspektren (Tab.8) deuten andererseits auf trans-Tetrazen-Konfiguration (es wird ein für C_{2h} -Molekülsymmetrie gefordertes Alternativverbot im IR- und Ramanspektrum gefunden).

$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$		$(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_4$		$(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	(C_{2h})
-	1443 vs,p	-	1418 vs,p	-	1386 vs,p	$(\text{A}_g) \quad \nu \text{ N=N}$
-	1150 vw	-	1147 vw	-	1140 vw	$(\text{A}_g) \left\{ \begin{array}{l} \nu_{\text{s,as}} \text{N-N} \end{array} \right.$
1036 vs		1045 vs	-	1040 vs	-	$(\text{B}_u) \left\{ \begin{array}{l} \nu_{\text{as}} \text{E}_2\text{N} \end{array} \right.$
-	1050 w	-	925 w	-	?	$(\text{B}_g) \left\{ \begin{array}{l} \nu_{\text{as}} \text{E}_2\text{N} \end{array} \right.$
953 s	-	884 s	-	805 s	-	$(\text{A}_u) \left\{ \begin{array}{l} \nu_{\text{s}} \text{E}_2\text{N}(?) \end{array} \right.$
495 m	-	421 m	-	370 s	-	$(\text{B}_u) \left\{ \begin{array}{l} \nu_{\text{s}} \text{E}_2\text{N}(?) \end{array} \right.$
-	?	-	?	-	?	$(\text{A}_g) \left\{ \begin{array}{l} \nu_{\text{s}} \text{E}_2\text{N}(?) \end{array} \right.$

Tab.8: Auszug aus den IR- und Ramanspektren der Tetrazene



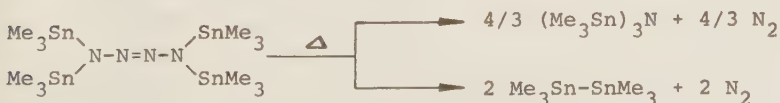
Intensitäten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach
vw = sehr schwach, p = polarisiert.

Aus einer Röntgenstrukturanalyse (vgl. S. 59), welche die aus spektroskopischen Untersuchungen gefolgerte trans-Tetrazenstruktur für das Silyltetrazen bestätigt, folgt überdies eine planare Si_4N_4 -Gerüst-Konformation.

Die Aktivierungsbarrieren für die Rotation der azogebundenen Aminogruppen um die N-N-Einfachbindungen (Konformationsisomerisierung) dürften sehr klein sein (< 10 kcal/mol), da im ^1H -NMR-Spektrum selbst bei -120°C keine Signalaufspaltung beobachtet wird (man vergleiche hierzu Rotationsbarrieren der Aminogruppe in Triazenen -N=N-N- (um 12 kcal/mol)^{108,157}, in Carbonsäureamiden O=C-N- (um 20 kcal/mol)¹⁵⁸ bzw. in Nitrosoaminen O=N-N- (> 20 kcal/mol)¹⁵⁸). Demgegenüber sind offenbar die Aktivierungsbarrieren für die Umwandlung von trans- in cis-Tetrazene (Konfigurationsisomerisierung^{*}) bzw. in 1-Tetrazene (Konstitutionsisomerisierung, vgl. Thermolyse) hoch.

d. Thermolyse der Tetrazene $(\text{Me}_3\text{E})_4\text{N}_4$ (E = Si, Ge, Sn)

Die Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ wurde von R. Meyers⁸³⁾, die von $(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_4$ ^{**)} von S. K. Vasisht⁸⁷⁾ untersucht. $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ zerfällt (Versuch 86a-y) unter Herausspaltung von Stickstoff - im wesentlichen aus den Positionen 1 und 2⁸³⁾ - in Tris(trimethylstannyl)amin und Hexamethyldistannan, formal:



- *) Eine Konfigurationsisomerisierung wird im Fall der Photolyse diskutiert, die von S. K. Vasisht für die Tetrazene $(\text{Me}_3\text{E})_4\text{N}_4$ durchgeführt wurde⁸⁷⁾. Sie verläuft für E = Si, Ge vorwiegend zu Me_3EN_3 und $(\text{Me}_3\text{E})_3\text{N}$, für E = Sn zu $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$, $(\text{Me}_3\text{Sn})_2$ und N_2 .
- **) Hauptreaktionen: $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4 \xrightarrow[80\%]{+2\text{H}} (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH} + \text{N}_2$ (Stickstoff 2 und 3)
- $(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_4 \xrightarrow[80\%]{+2\text{H}} (\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_2 + \text{N}_2$ (Stickstoff 1 und 2)

Die Ausbeute an $\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$ steigt bei abnehmender Temperatur und bei hoher Eduktkonzentration. Darüberhinaus entsteht auch Tetramethylstannan und elementares Zinn, offenbar als Folge einer bevorzugt bei niederen Thermolysetemperaturen ablaufenden, katalytischen Zersetzung von $\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$ ¹⁵⁹).



Der zeitliche Verlauf des Zerfalls von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ wurde ^1H -NMR-spektroskopisch bei verschiedenen Temperaturen verfolgt (Versuch 87). Die graphische Auswertung (Abb.20) ergibt für $\log \frac{c_0}{c} = f(t)$ Geraden, aus deren Anstieg Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten berechnet werden.

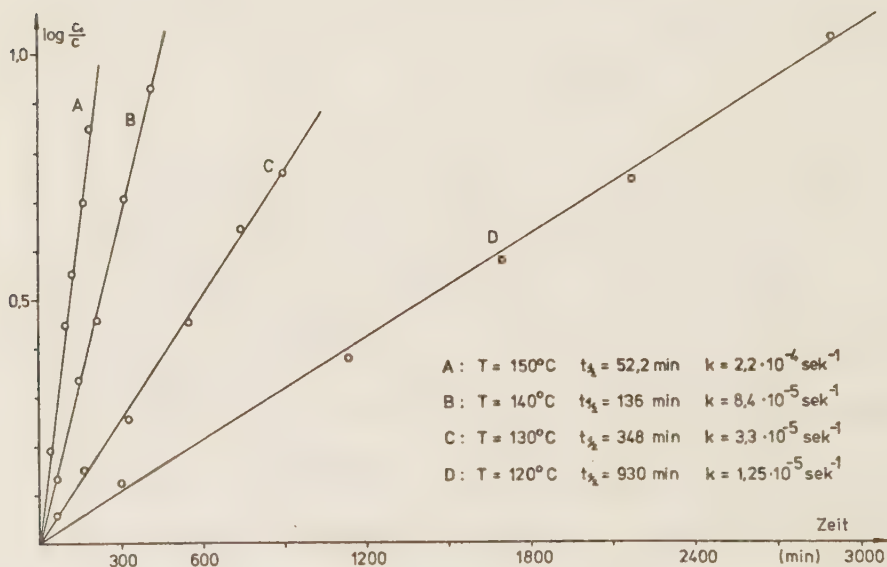


Abb.20: ^1H -NMR-Kinetik der Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$

Aus der Arrheniusgeraden $\log k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (Abb. 21) ergeben sich die Aktivierungsparameter für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Zerfallsreaktion.

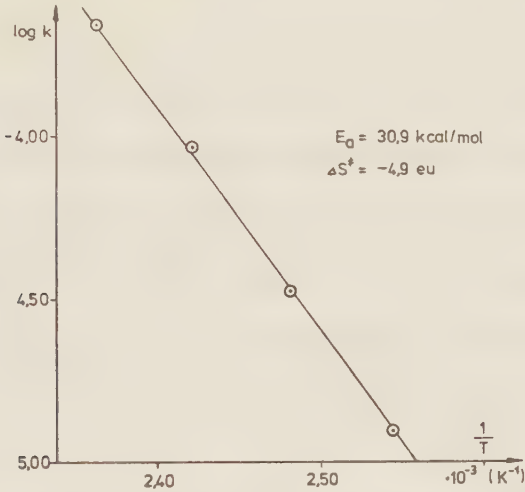


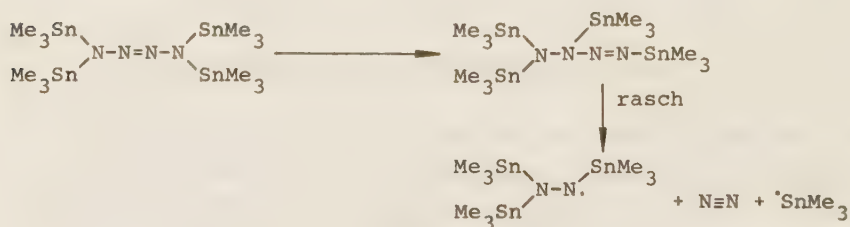
Abb.21 : Aktivierungsparameter des Zerfalls von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$

Die kinetischen Daten der Tetrazene $(\text{Me}_3\text{E})_4\text{N}_4$ sind in Tab.9 zusammen mit denen von Tetramethyltetrazen¹⁰⁹⁾ aufgeführt.

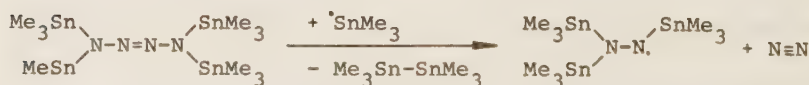
	$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$	$(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_4$	$(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$	Me_4N_4
$10^5 \times k^{150^\circ} \text{ sec}^{-1}$	0,36	1,25	22,05	8,54
$t_{1/2}^{150^\circ} \text{ min}$	3194	926	52	125
$E_a \text{ kcal/mol}$	44,5	39,3	30,9	34,7
$\Delta H^\ddagger \text{ kcal/mol}$	43,6	38,5	30,0	33,5
$\Delta S^\ddagger \text{ cal/mol} \cdot \text{Grad}$	18,7	9,3	-4,9	4,4

Tab. 9: RG-Konstanten, Halbwertszeiten und Aktivierungsparameter der nach 1.Reaktionsordnung zerfallenden Tetrazene

Der Mechanismus der Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ konnte nicht zur vollen Zufriedenheit aufgeklärt werden; für Umsetzungen der Thermolyseprodukte untereinander vgl. Versuche 88-92, für Zusätze der verschiedenen Thermolyseprodukte zur Thermolyse vgl. Versuche 93-97. (Trimethylstannylazid^{*)} als potentielles Zwischenprodukt wurde in diese Untersuchungen mit einbezogen). Die Zunahme der Ausbeute an Hexamethyldistannan bei Thermolyse in Anwesenheit von Diethyltrimethylstannylamin läßt auf das Auftreten von freien Stannylradikalen schließen (Diethylstannylamin ist als guter Abfänger für Stannylradikale bekannt). Die negative Aktivierungsentropie legt eine Isomerisierung zum 1-Tetrazen nahe, welches dann in Radikale zerfällt, so daß die ersten Reaktionsschritte etwa folgende sein könnten:



Tris(trimethylstannyl)hydrazylradikale könnten dabei auch durch den Angriff der gebildeten Stannylradikale auf das Ausgangstetrazen entstehen:

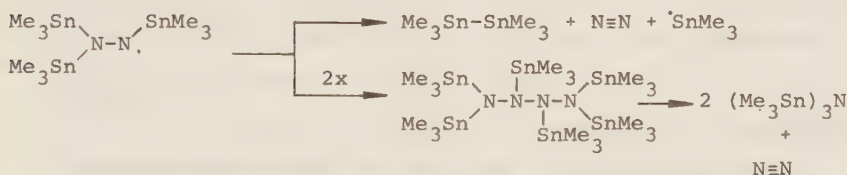


^{*)} Trimethylstannylazid bildet mit $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$ (Versuch 90) sowie mit $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ (Versuch 95) eine Additionsverbindung. Außer einer schwach katalysierenden zeigt Me_3SnN_3 keine Wirkung auf die Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$.

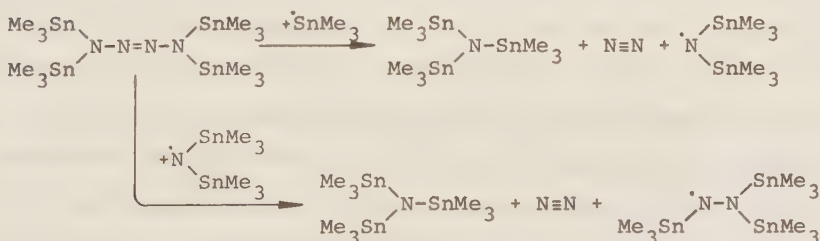
Trimethylstannyllradikale sollten sich daneben auch rekombinieren:



Für die Weiterreaktion der Tris(trimethylstannyl)hydrazylradikale kommt einerseits ein Zerfall in Hexamethyldistannan, Stickstoff und weitere Trimethylstannyllradikale, andererseits eine Dimerisierung zu Hexakis(trimethylstannyl)tetrazan in Frage; letzteres würde zu Trimethylstannylamin und Stickstoff zerfallen.



Tris(trimethylstannyl)amin könnte sich darüberhinaus auch durch Angriff von $\text{Me}_3\text{Sn}^\bullet$ (und in der Folge von $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{N}^\bullet$) am Aminstickstoff des $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ bilden:



C. Experimenteller Teil

1. Arbeits-, Meß- und Analysenmethoden

1.1. Arbeitsmethoden

Die nachfolgend beschriebenen Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit mit einer Hochvakuumapparatur unter Schutzgas durchgeführt. An die aus vier Fallensystemen bestehende Glasapparatur waren eine Ölpumpe, eine Quecksilberdiffusionspumpe und eine Töpler-Pumpe (zur quantitativen Bestimmung von Gasen) angeschlossen.

Das Schutzgas Stickstoff wurde zur Entfernung von Restsauerstoff über einen geheizten Kupfer-Katalysator geschickt und anschließend zur Trocknung durch Türme geleitet, die mit Calciumchlorid, Kaliumhydroxid und Magnesiumperchlorat gefüllt waren.

Zur quantitativen Bestimmung der bei einer Reaktion freigesetzten Gasmenge wurde vorteilhaft wie folgt verfahren: Die beiden Eduktlösungen wurden in zwei Kolben vorgelegt, die an einem schwenkbaren Gabelstück hingen, das seinerseits an ein Fallensystem der Glasapparatur angeschlossen war. Nach dem Abkühlen der beiden Kolbeninhalte auf -196°C wurde das System (Gabelstück und angeschlossener Teil der Hochvakuumapparatur) evakuiert und dann abgeschlossen. Man erwärmte nun die beiden Lösungen auf die gewünschte Temperatur und vereinigte sie durch Kippen der Gabel. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung bei -196°C

eingefroren: Das entstandene Gas konnte jetzt mit der angeschlossenen Töpler-Pumpe quantitativ bestimmt werden.

Die Mengenbestimmung der nicht quantitativ isolierbaren Reaktionsprodukte (z.B. Me_3SiCl , Me_3SiBr , $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$) erfolgte in Lösung ^1H -NMR-spektroskopisch durch Vergleichsintegration mit einer bestimmten Menge eines Standards (z.B. Benzol, Toluol).

Pentan, Benzol und Methylenchlorid wurden mit dem Molekularsieb 4 A getrocknet. Ether wurde in Umlaufapparaturen mit Benzophenon/Natrium, Pentan und Benzol über Natriumdraht bzw. CaH_2 aufbewahrt. Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff wurden über Molekularsieb aufbewahrt.

1.2. Meßmethoden

Die Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

Infrarot-Gitterspektrometer Perkin-Elmer 325

Kernresonanzspektrometer Varian A 60 A (^1H)

Massenspektrometer Varian CH 7, Varian MAT (mit Fox-Ionenquelle)

Raman-Gerät Cary 82

UV-Spektralphotometer Cary 17

Photoelektronenspektrometer Perkin Elmer PS 16

Bei der Wiedergabe der Kernresonanzspektren bedeutet ein negatives Vorzeichen Verschiebung zu höherem Feld relativ zu TMS. ^1H -NMR-Spektren wurden meist im 50 Hz-Meßbereich (60 Hz = 1 ppm) mit Tetramethylsilan als internem Standard (i-TMS) gemessen. Die chemischen Verschiebungen in Ether glichen denen in CCl_4 , CH_2Cl_2 bzw. Pentan. Davon meist deutlich unterschieden waren dagegen die Verschiebungen in Benzol. Deshalb werden zur Charakterisierung der Substanzen die ^1H -NMR-Verschiebungen meist in

Ether und Benzol angegeben. Kopplungen werden wie folgt gekennzeichnet: D = Dublett, M = Multiplett, J = Kopplungskonstante.

Häufig auftretende Reaktionsprodukte wurden im allgemeinen durch ^1H -NMR- bzw. IR-spektroskopischen Vergleich mit authentischen Proben identifiziert.

1.3. Analysenmethoden

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden mikroanalytisch durch Verbrennung bestimmt. Der Gehalt an Bromid und Chlorid wurde durch Titration nach Volhard ermittelt. Molekulargewichte wurden massenspektrometrisch ermittelt.

Von den dargestellten Lithiumsalzen konnten zum Teil nur sehr unbefriedigende Analysen erhalten werden - vermutlich wegen unvollständiger Verbrennung. In der Regel wurden analytisch unzulänglich definierte Lithiumsalze durch Umsetzungen, die zu analytisch und spektroskopisch definierten Verbindungen führten, gesichert.

1.4. Quantitative Bestimmung der bei Raumtemperatur stabilen Stickstoffwasserstoffverbindungen

Wie bereits bei den Untersuchungen über die Thermolyse des Diimins¹²⁶⁾ und über die Hydrolyse des Bis(trimethylsilyl)-diimins¹⁶⁰⁾ ist es auch bei der Thermolyse und anderen Reaktionen des Tetrazens wichtig, die bisher bekannten Stickstoffwasserstoffverbindungen NH_3 , N_2H_4 , HN_3 und außerdem gasförmigen Stickstoff möglichst genau nebeneinander zu erfassen. Im folgenden seien die von H.W.Häring ausführlich getesteten Analysenmethoden

kurz beschrieben:

a) N_2 -Bestimmung

Man friert die Reaktionsmischung mit flüssigem Stickstoff ein und töplert den entstandenen Stickstoff; für sehr genaue Bestimmungen, besonders, wenn ein hoher N_2 -Druck (>100 Torr) über der Lösung war, sollte wegen des eingeschlossenen Stickstoffs einmal aufgetaut und dann noch einmal getöplert werden. Die zur Verfügung stehende Töplerpumpe hat ein Leitungsvolumen von 92 ml. Eine Druckdifferenz von 1 Torr bedeutet somit eine Mengendifferenz von etwa $5 \mu\text{mol}$ Gas.

b) HN_3 -Bestimmung

Man überschichtet noch bei tiefer Temperatur die Reaktionsmischung mit Wasser und unterwirft sie nach dem Ansäuern mit 10 ml 2n Schwefelsäure einer Wasserdampfdestillation. Die eisgekühlte Vorlage ist mit ausreichend 0,1 n Natronlauge beschickt. In Anlehnung an ein Literaturverfahren¹⁶¹⁾ wird in neutraler bis schwach essigsaurer Lösung mit Cer(IV)sulfat zu N_2 oxidiert. Die Molmenge von HN_3 ergibt sich aus der getöplerten Molmenge N_2 durch Multiplikation mit $2/3$. Genauigkeit ist also die des Töplerns.

c) N_2H_4 -Bestimmung

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation enthält noch die Sulfate von NH_3 und N_2H_4 . Nach dem Einengen auf 25 ml wird er mit 20 ml konz. Salzsäure, einer Spatelspitze Kaliumbromid und einigen Tropfen Methylorange versetzt. Nun titriert man nach¹⁶²⁾ bei 75°C sehr langsam mit 0,1m Kaliumbromatlösung. Der Endpunkt wird am Entfärben der Lösung sehr sauber erkannt. 1 ml 0,1m Bromat $\hat{=}$

24,75 μmol N_2H_4 (auf 1 Tropfen genau)

d) NH_3 -Bestimmung

Der Titrationsrückstand wird in eine Kjeldahl-Apparatur überführt. Dort wird der Ammoniak durch Wasserdampfdestillation in einen 10% Boratpuffer übergetrieben. Man titriert mit 0,01 n Salzsäure, bis ein Mischindikator aus Methylenblau und Methylrot eine graue Farbe zeigt.

1 ml 0,01 n $\text{HCl} \hat{=} 10 \mu\text{mol}$ NH_3 (auf 2 Tropfen genau)

2. Ausgangssubstanzen

2.1. Auswahl der verfügbaren Handelspräparate

AlCl_3 , Bu_4NCN , Bu_4NF , Bu_4NN_3 , Bu_4NSCN , CaF_2 , Cl_2 , Me_3SiCl , $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, NaN_3 , SiO_2 , SO_2Cl_2 ,
Maßlösungen von HCl , NaOH , NaBrO_4 , J_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Titriplex III, ZnSO_4 ,
 $n\text{-BuLi}$ in Hexan, Benzochinon, CH_3COCl , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$, COCl_2 ,
 $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$, $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{ONO}$, Mesitylen, Me_2NH , $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$,
 PhSO_2Cl , CF_3COOH .

2.2. Auswahl der nach Literaturvorschriften dargestellten Verbindungen

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}^{163}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}^{164}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}^{165}$, $\text{Et}_2\text{NSnMe}_3^{166}$,
 $\text{Me}_2\text{NGeMe}_3^{167}$, $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}^{168}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2^{169}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}^{170}$,
 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}^{138}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}^{138}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2^{95}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOH}^{96}$,
 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOLi}^{96}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{NO}^{96}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2^{95}$, SiF_4^{140} ,
 $\text{PhSO}_2\text{N}_3^{139}$, $\text{PhSO}_2\text{NCO}^{171}$, $\text{CH}_3\text{CO}(\text{SiMe}_3)_2^{172}$, $\text{LiC}_5\text{H}_5^{173}$, MeLi in
Ether¹⁷⁴, $\text{Al}(\text{OSiMe}_3)_3^{175}$, $\text{Me}_3\text{SiN}_3^{176}$, $(\text{Me}_3\text{Sn})_2$, $\text{Me}_4\text{Sn}^{177}$.

3. Beschreibung der Versuche

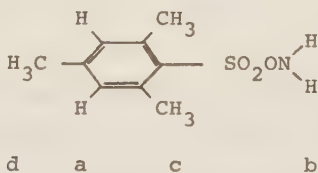
Versuche 1,2: Umsetzung von O-Mesitylensulfonylhydroxylamin mit Trimethylchlorsilan sowie Bis(trimethylsilyl)acetamid

Vorbemerkung: O-Mesitylensulfonylhydroxylamin wurde in mehrstufiger Synthese nach¹⁴⁾ dargestellt und bei ca. 5°C 3 Stunden am Hochvakuum getrocknet. Zur Identifizierung und Reinheitsprüfung dienen:

a) Jodometrie: Aus wässriger KJ-Lösung ausgeschiedenes Jod wird mit Thiosulfat zurücktitriert.

b) ¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: CH ₂ Cl ₂	407	375	156	139
Flächenverh.	2	2	6	3
Zuordnung	a	b	c	d



c) IR-Spektrum, veröffentlicht bei¹⁵⁾

Dort sind auch weitere physikalische und chemische Eigenschaften dieser Verbindung zusammengestellt.

1) Zu einer Lösung von 1,1 g (4,8 mmol) MesSO₂ONH₂ in 10 ml CH₂Cl₂, in der 1,4 g (10 mmol) wasserfreies K₂CO₃ suspendiert ist, tropft man bei 0°C 2 ml (14 mmol) Me₃SiCl und rührt einen Tag bei 0°C. Nach dem Filtrieren und Abziehen alles Flüchtigen

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: CH_2Cl_2	24	3,9	3,2
Flächenverh.	8	3	2
Zuordnung	Me_3SiCl	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$

erhält man einen breiigen Rückstand, der nur mehr sehr wenig Me_3Si -Verbindungen enthält, u.a. $\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{H})\text{SiMe}_3$ und $\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ neben einer nicht identifizierten Verbindung.

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: CH_2Cl_2	3,8	5,7	6,7	131 - 163
Flächenverh.	1	8	5	*)
Zuordnung	$\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{H})\text{SiMe}_3$ - $\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$			Mes-Verbindungen

*) Verhältnis von Aromaten-gebundenen zu Si-gebundenen Methylgruppen etwa 4 : 1

Eine Isolierung von $\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ erfolgte nicht.

2) Eine Lösung von 1,6 g (7,5 mmol) $\text{MesSO}_2\text{ONH}_2$ in 15 ml CH_2Cl_2 vereinigt man bei 0°C mit 3,05 g (15 mmol) $\text{CH}_3\text{CON}(\text{SiMe}_3)_2$ ^{172) in 10 ml CH_2Cl_2 und rührt 3 Stunden bei 0°C .}

Die flüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches werden abgezogen.

^1H -NMR-Spektrum (iTMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: CH_2Cl_2	3.1	3.7	8.4/114	11.7/116
Flächenverh.	6	12	6 / 1	15/5
Zuordnung	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{SiMe}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{H})\text{SiMe}_3$

Es hinterbleibt ein farbloser Kristallbrei, der nur geringe Men-

gen $\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{H})\text{SiMe}_3$ und $\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ enthält.

^1H -NMR-Spektrum (iTMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: CH_2Cl_2	3.8	6.5	11.6/116	17.8/136/156
Flächenverh.	1	1	9/3	6 / 2 / 4
Zuordnung	$\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{H})\text{SiMe}_3$	$\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{H})\text{SiMe}_3$	$\text{MesSO}_2\text{OSiMe}_3$

Der Ansatz wurde nicht weiter aufgearbeitet.

Ergebnis:

Die Silylierung von O-Mesitylensulfonylhydroxylamin mit Me_3SiCl bzw. mit Bis(trimethylsilyl)acetamid ist zur Darstellung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-mesitylensulfonylhydroxylamin nicht brauchbar.

Offensichtlich ist der zweite Silylierungsschritt zu langsam, um mit dem Zerfall von $\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{H})\text{SiMe}_3$ zu konkurrieren (siehe auch Versuch 9b).

Versuch 3: Reaktion von Benzolsulfonylchlorid mit Lithium-bis-(trimethylsilyl)hydroxylamid - Darstellung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-benzolsulfonylhydroxylamin

Umsatz: Zu einer Suspension von 9,0 g (49,2 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOLi}$ in 100 ml Ether tropft man bei -78°C unter Rühren 8,69 g (49,2 mmol) PhSO_2Cl in 50 ml Ether. Man rührt 2 Stunden bei -78°C und läßt dann langsam warm werden. Als Hauptprodukt erkennt man im

¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: Ether 9,5 454 (M); 474 (M)

Zuordnung $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$

Menge 80 % aller SiMe_3 -Signale

Aufarbeitung: Man zieht alles Flüchtige im Hochvakuum ab (bis 35°C). Das Kondensat zeigt folgendes

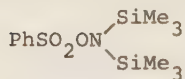
¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Ether	22,7	14,7	10,4	7,2	3,4	2,7
Flächenverh.	1,5	2	3	6	20	10
Zuordnung	Me_3SiCl	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{O}_2$	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{NO}$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$	
Menge (mmol) *)	0,8	0,5	2	5	2,5	

*) bestimmt durch Integration gegen zugesetztes CH_2Cl_2

Der HV-Rückstand wird in 100 ml Pentan aufgenommen und das Lithiumchlorid abfiltriert. Aus dem Filtrat kristallisiert in der Kälte das reine $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ in feinen Nadeln. Ausbeute 11,2 g (35,4 mmol; 72 % d.Th.)

Charakterisierung:



N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-benzol-sulfonyl-hydroxylamin

farblose Kristalle, Fp 36-37°C

Die Substanz wirkt stark oxidierend. Jodid wird zu Jod oxidiert (CsJ-Platten für IR-Spektroskopie). Zellstoff wird in Brand gesetzt (z.B. beim Abwischen von Schliffen).

Bei längerer Lagerung sollte die Substanz im Kühlschrank (-30°C) aufbewahrt werden.

Analysen:

	C	H	N	Mol.-Gew.
$C_{12}H_{23}NO_3SSi_2$	ber. 45,38	7,30	4,41	317,56
	gef. 44,84	7,03	4,27	317 (MS)

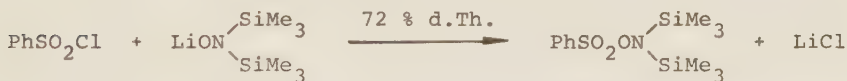
1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: Ether	474 (M)	454 (M)	9,4
Lsm: CH_2Cl_2	478 (M)	457 (M)	9,0
Flächenverh.	2	3	18

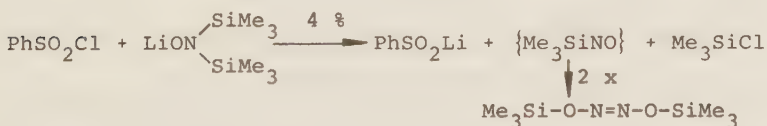
IR-Spektrum siehe S.14

Massenspektrum siehe S.15

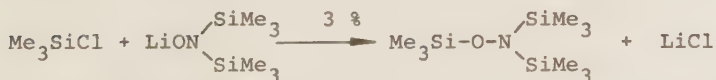
Ergebnis: Die Darstellung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-benzolsulfonylhydroxylamin gelingt nach



In kleinem Umfang findet man als Nebenreaktion:



(vergl. auch Versuch 34), gefolgt von



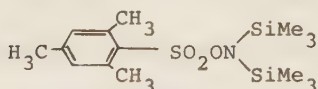
Versuch 4: Reaktion von Mesitylensulfochlorid mit Lithium-
bis(trimethylsilyl)hydroxylamid - Darstellung von
N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-mesitylensulfonylhydroxylamin

Umsatz: Zu einer gerührten Suspension von 1,73 g (9,4 mmol) $\text{LiON}(\text{SiMe}_3)_2$ in 25 ml Ether tropft man bei -78°C langsam 2,07 g (9,4 mmol) Mesitylensulfochlorid in 25 ml Ether. Man rührt eine Stunde bei -78°C und läßt dann auf Raumtemperatur kommen.

Aufarbeitung: Alle flüchtigen Anteile des Reaktionsgemischs werden mit dem Lösungsmittel abgezogen; es sind im wesentlichen die gleichen wie bei Versuch 1. Als HV-Rückstand bleiben LiCl und $\text{MessO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$. Diese werden durch Extraktion mit Pentan getrennt. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Pentan in der Kälte erhält man das reine $\text{MessO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ in farblosen Nadeln.

Ausbeute: 1,9 g (5,2 mmol; 55 % d.Th.)

Charakterisierung:



N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-mesitylen-
sulfonyl-hydroxylamin

farblose Kristalle Fp. $45-46^\circ\text{C}$

Die Substanz wirkt oxidierend (siehe $\text{PhSO}_2\text{ONSiMe}_3$). Bei Raumtemperatur zersetzt sie sich nach einiger Zeit unter Braunfärbung und sollte deswegen im Kühlschrank (-30°C) aufbewahrt werden.

Analysen:

		C	H	N	Mol.-Gew.
$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{NO}_3\text{Si}_2$	ber.	50,07	8,13	3,89	359,6
	gef.	47,20	7,54	3,89	359 (MS)

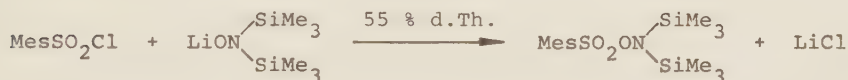
¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: Ether	416	158	136	6,7
Lsm: Benzol		161	112	10,7
Flächenverh.	2	6	3	18

IR-Spektrum siehe S. 14

Massenspektrum siehe S. 15

Ergebnis: Die Darstellung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-mesitylensulfonylhydroxylamin^{*)} gelingt nach



Die Nebenprodukte sind im wesentlichen die gleichen wie bei Versuch 3; die niedrigere Ausbeute rührt von Umkristallisationsverlusten her, da eine verunreinigende Mesitylenverbindung (vermutlich Mesitylensulfonylchlorid) nur schwer abzutrennen ist.

Versuch 5: Umsetzung von Pentafluorphenylsulfonylchlorid mit Lithium-bis(trimethylsilyl)hydroxylamid

Ansatz: Zu 2,65 g (14,5 mmol) $\text{LiON}(\text{SiMe}_3)_2$ in 20 ml THF tropft man bei -78°C 3,86 g (14,5 mmol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ in 20 ml THF. Die Mischung färbt sich orangerot.

^{*)} Bei Fertigstellung der Arbeit stellten wir fest, daß gleichzeitig mit unseren Untersuchungen von King und Walton $\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ als Zwischenstufe der Synthese von $\text{MesSO}_2\text{ONH}_2$ isoliert wurde⁶⁰⁾. Die Silylverbindung tritt nicht im Titel der Publikation auf; auch wird die Synthese im Übersichtsartikel von Tamura (1977) in der gleichen Zeitschrift¹⁵⁾ nicht erwähnt.

¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: THF	chem.Verschiebung	Flächenverh.	Zuordnung
	23,7	1,9	Me ₃ SiCl
	14,7	2,0	Me ₃ SiF
	7,5	2,1	Me ₃ Si-O-N=N-O-SiMe ₃
	13,8	2,4	C ₆ F ₅ SO ₂ ON(SiMe ₃) ₂
	11,8	9,1	(Me ₃ Si) ₂ NOSiMe ₃
	10,4	1,3	(Me ₃ Si) ₂ O
	7,1	2,6	
	3,6	1,6	

Daneben erkennt man noch einige kleinere Signale bei 2,4 Hz; 4,2 Hz; 10,9 Hz; 14,1 Hz.

Aufarbeitung: Man zieht alles Flüchtige mit dem Lösungsmittel ab (bis 20°C/HV), nimmt in Pentan auf und filtriert. Nach dem Abziehen des Pentans fällt ein rotes Öl an.

Alle Versuche, die Verbindung umzukristallisieren, scheiterten. Eine Destillation am Hochvakuum führte bei leicht erhöhter Temperatur zur Zersetzung (Produkte: Me₃SiF, (Me₃Si)₂O, Me₃SiON(H)SiMe₃ u.s.w.).

Für Versuche zur elektrophilen Aminierung wurde die Substanz in dieser Form eingesetzt. Sie erwies sich als etwa 80 %ig. Als identifizierte Verunreinigungen liegen vor: Ein Rest Bis(trimethylsilyl)-hyponitrit und etwa 5 % C₆F₅SO₂Cl (ergibt bei der Reaktion mit Bis(trimethylsilyl)diimin Trimethylchlorsilan).

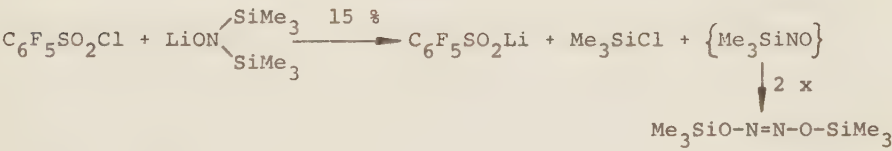
Ergebnis: N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-pentafluorbenzolsulfonyl-

hydroxylamin lässt sich darstellen nach



Es konnte allerdings nicht rein erhalten werden.

Eine Nebenreaktion führt (wie in geringerem Maß auch bei der Darstellung von $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{MeSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$) in einem Redoxprozess zu Bis(trimethylsilyl)hyponitrit (siehe auch Versuch 34).



Versuch 6: Umsetzung von 2,4-Dinitrochlorbenzol mit Lithium-bis(trimethylsilyl)hydroxylamid

877 mg (4,3 mmol) 2,4-Dinitrochlorbenzol und 785 mg (4,3 mmol) $\text{LiON}(\text{SiMe}_3)_2$ in je 10 ml THF werden bei -78°C im Gabelstück vereinigt. Die Mischung färbt sich tief rotbraun. Es werden 0,2 mmol (4 %) Stickstoff entwickelt.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, daß hauptsächlich $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ entstanden sind (etwa im Verhältnis 1:1). Es gibt keine schwerflüchtigen Me_3Si -Verbindungen in nennenswerter Menge.

Versuch 7: Thermolyse von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-benzolsulfonylhydroxylamin

a) Produkte der Thermolyse in CH₂Cl₂

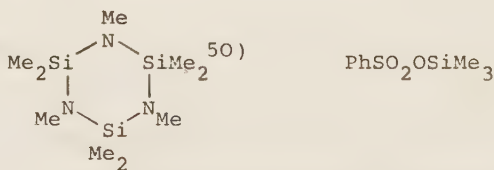
Ansatz 2,15 g (6,8 mmol) PhSO₂ON(SiMe₃)₂ in 20 ml CH₂Cl₂ werden im Bombenrohr 20 Stunden auf 100°C erhitzt. Die Mischung färbt sich orangebraun, beim Abkühlen scheidet sich eine kleine Menge einer kristallinen Substanz aus (wurde nicht untersucht). Stickstoff wird nicht entwickelt.

¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: CH₂Cl₂ 145 3,6 20,3

Flächenverh. 1 2 4

Zuordnung



Daneben erkennt man noch einige kleinere Signale. (Bei verschiedenen Ansätzen entstehen diese Nebenprodukte in verschiedener Ausbeute; man erkennt, daß sie auf Kosten von (-Me₂SiNMe)₃ gebildet werden.)

Aufarbeitung: Man zieht das Lösungsmittel vorsichtig ab. Vom Rückstand wird alles Flüchtige bis RT/ÖV in eine Falle kondensiert. Dabei geht ein Gemisch von Nonamethylcyclotrisilazan mit wenig Hexamethylcyclodisilazan und Spuren anderer Verbindungen über.

Ausbeute: 470 mg (1,8 mmol; 75 % d.Th.)

Die Vierringverbindung konnte nicht isoliert werden. Sie ist außergewöhnlich hydrolyseempfindlich (Lit.⁴⁹⁾: zischt mit Methanol) und in der kleinen Menge nicht durch Kondensation vom Sechsring zu tren-

nen, welcher seinerseits sehr leicht sublimiert. In einer kleinen Vorfraktion läßt sie sich anreichern (2:1 - Gemisch mit Cyclotrisilazan).

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: CH_2Cl_2	6,2	149
Lsm: Benzol	7,8	145
Flächenverh.	2	1
Zuordnung	$ \begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{NMe} \\ \quad \\ \text{MeN}-\text{SiMe}_2 \end{array} $ ⁴⁹⁾	

IR-Spektrum: Im Gemisch sind alle in der Literatur^{49) 50)} beschriebenen Banden vorhanden; das Charakteristikum von Hexamethylcyclodisilazan (keine intensive Bande zwischen 860 cm^{-1} und 1190 cm^{-1} , d.h. die SiNSi-Schwingung ist bei ungewöhnlich niedriger Wellenzahl) kann allerdings nur bedingt zur Bestätigung herangezogen werden, da in diesem Gebiet Banden von Nonamethylcyclotrisilazan liegen.

Massenspektrum: (70 eV, Injektion):

Auch hier konnte nur ein Gemisch der beiden Ringe und ein Spektrum des reinen Nonamethylcyclotrisilazans erhalten werden. Nonamethylcyclotrisilazan wird charakterisiert durch

^1H -NMR-Spektrum: (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: CH_2Cl_2	145	3,6
Lsm: Benzol	141	7,1
Flächenverh.	1	2
Zuordnung	$ \begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \quad \\ \text{MeN}-\text{Si}-\text{NMe} \\ \\ \text{Me}_2 \end{array} $ ⁵⁰⁾	

und Massenspektrum (70 eV, Injektion):

m/e	45	59	72,5	73	86	115,5	117	159	160	161	162
rel.Int.	19	45	13	74	73	11	11	10	100	28	13

	175	245	246	247	261 (M ⁺)
	23	76	32	13	12.

Als HV-Rückstand bleibt Benzolsulfonsäure-trimethylsilylester.

Die Verbindung wird bei 70°C/HV destilliert.

Ausbeute 1,05 g (4,5 mmol; 76 % d.Th.)

¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: Benzol	11,1			
Lsm. Pentan	19,6	455 (M)	470 (M)	
Flächenverh.	9	3	2	
Zuordnung:	Me ₃ Si-O-SO ₂ Ph			

Das IR-Spektrum stimmt mit dem einer Probe überein, welche durch Silylieren von PhSO₃H gewonnen wurde.

b) Zwischenstufe der Thermolyse:

Verfolgt man den Verlauf der Thermolyse im abgeschmolzenen

¹H-NMR-Rohr, (0,73 m in CH₂Cl₂) so erkennt man, daß ein Zwischenprodukt auftritt.

¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: CH ₂ Cl ₂	5,4	22,4	150	453 (M)	470 (M)
Flächenverh.	9	6	3	3	2
Zuordnung	$\begin{array}{c} \text{M}_3\text{Si} \backslash \\ \text{Me} \text{---} \text{N} \text{---} \text{SiMe}_2 \text{---} \text{O} \text{---} \text{SO}_2\text{Ph} \end{array}$				

Charakterisierung der Verbindung siehe d).

Verbindung	$\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$		$\text{PhSO}_2\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{Me})\text{SiMe}_3$		$(\text{Me}_2\text{Si-NMe})_{2,3}$		$\text{PhSO}_3\text{SiMe}_3$
chem. Verschiebung (1-TMS, Hz, Tieffeld)	9,2		22,4		5,4		20,5
	Integral	x_t	Integral	x_t	Integral	x_t	Integral x_t
Anfang	-	100	0	0	0	0	0
2,5 Std.	16,0	78,0	1,2	5,8	2,1	10,1	0,3
8,5 Std.	19,6	44,7	5,5	12,5	9,6	21,9	1,5
14,5 Std.	15,6	25,1	7,9	12,7	14,2	22,8	2,4
24 Std.	5,6	11,1	6,8	12,4	10,6	20,9	7,8
40 Std.	0,9	2,4	3,4	9,0	4,8	12,8	12,5
58 Std.	0	0	1,9	5,0	2,8	7,3	12,5
							15,5
							40,7

Tabelle 10 : Produktverteilung im Verlauf der Thermolyse von

$$\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2 - (68^\circ; 0,73 \text{ m in } \text{CH}_2\text{Cl}_2)$$

Die Integrale der nach verschiedenen Zeiten aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren sind in Tabelle 10 zusammengefaßt. Die 2. Spalte enthält Werte X_t , welche so normiert sind, daß die Summe aller Integrale 100 ergibt.

Diese Werte sind graphisch in Abb. 2, S. 20 dargestellt. Es ist zu beachten, daß die Signale verschiedenen Zahlen chem. äquivalenter Methylgruppen entsprechen.

c) Thermolyse in THF:

In THF tritt das Zwischenprodukt $\text{PhSO}_2\text{OSiMe}_2\text{N(Me)SiMe}_3$ in geringerer Konzentration auf. Nach 8,5 Stunden befinden sich 12,5 % im Reaktionsgemisch (zum Vergleich: nach 8,5 Stunden in CH_2Cl_2 43,8 %).

Auch die Si-N-Ringverbindung $(\text{MeNSiMe}_2)_3$ entsteht in geringerer Ausbeute. Dafür zeigt das ^1H -NMR-Spektrum eine Reihe weiterer Signale im Bereich von 2 bis 5 Hz und im N-Methylbereich (um 145 Hz). Eventuell handelt es sich dabei um größere Ringe.

d) Thermolyse in Toluol

1,7 g (5,3 mmol) $\text{PhSO}_2\text{ON(SiMe}_3)_2$ werden 15 ml Toluol 20 Minuten am Rückfluß erhitzt. Von der Lösung erhält man danach folgendes ^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm. Toluol	5,8	18,2	145
-------------	-----	------	-----

Flächenverh.	3	2	1
--------------	---	---	---

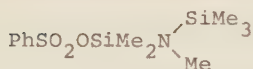
Zuordnung: $\text{PhSO}_2\text{OSiMe}_2\text{N(Me)SiMe}_3$

Nach Einengen der Lösung und Abkühlen auf -78°C fällt die Verbindung in farblosen Kristallen aus.

Aubeute: 95 % (^1H -NMR-Spektrum)

isoliert werden 1,2 g (3,7 mmol; 70 % d.Th.)

Charakterisierung:

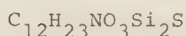


Benzolsulfonsäure-dimethyl(tri-methylsilyl-methylamino)silyl-ester

farblose Flüssigkeit Fp. ca. -15°C

Kp. $80^\circ\text{C}/\text{HV}$

Analysen:



	C	H	N	Mol.-Gew.
ber.	45,39	7,30	4,41	317,56
gef.	45,59	7,35	4,56	317 (MS)

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: THF	6,3	21,0	151	453 (M)	478 (M)
Lsm: Benzol	5,3	17,6	143		
Flächenverh.	9	6	3	3	2

IR-Spektrum:

1060 cm^{-1} (s) v Si-O

Eine Zuordnung der übrigen Banden erscheint wegen der großen Zahl nicht sinnvoll.

Massenspektrum:

Das Massenspektrum von $\text{PhSO}_2\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{Me})\text{SiMe}_3$ (Abb.22) liefert einen zusätzlichen Strukturbeweis (vor allem im Vergleich mit der isomeren Verbindung $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$): So fehlen z.B. das Bruchstück $\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2^+$ ($m/e = 176$) und dessen Tochterion $m/e = 147$. Dominierend ist das Fragment $\text{PhSO}_2\text{OSiMe}_2^+$ ($m/e = 215$), kennzeichnend weiterhin das Ion $m/e = 160$, dem wohl die Struktur $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}^+(\text{Me})-\text{SiMe}_3$ zukommt.

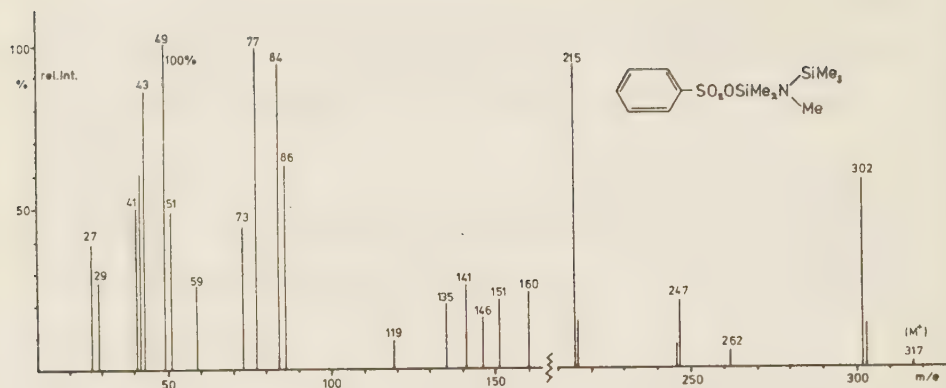


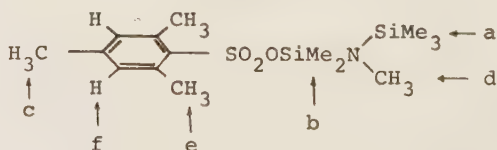
Abb.22: Massenspektrum von $\text{PhSO}_2\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{Me})\text{SiMe}_3$

(70 eV; Injektion einer konzentrierten Toluollösung)

Die Thermolyse von $\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ verläuft analog. Die Produkte haben folgende $^1\text{H-NMR-Spektren}$ (i-TMS, Hz, Tieffeld):

a) $\text{MesSO}_2\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{Me})\text{SiMe}_3$

Lsm: CH_2Cl_2	5,2	20,3	129	145	159	417
Lsm: Benzol	5,8	18,2	116	145	164	
Flächenverh.	9	6	3	3	6	2
Zuordnung	a	b	c	d	e	f



β) $\text{MesSO}_2\text{OSiMe}_3$

Lsm: CH_2Cl_2	17,9	136	156	418
Lsm: Benzol	11,8	114	161	
Flächenverh.	9	3	6	2

e) Kinetik der Thermolyse von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-benzol-sulfonyl-hydroxylamin

In CH_2Cl_2 , THF und Benzol wurde $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ (116 mg, 103 mg, 117 mg in je 0,5 ml) bei 68°C in abgeschmolzenen ^1H -NMR-Röhrchen thermolysiert. Durch Integration der zu verschiedenen Zeiten aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren erhält man die Werte in Tabelle 11. Dabei bedeutet x_t wieder eine der Konzentration von $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ proportionale Größe, die man erhält, wenn man das Integral von $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ mit einem Faktor multipliziert, der die Summe aller Integrale im Spektrum zu 100 macht.

Tabelle 11: Kinetik der Thermolyse von $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$

		0	2,5 Std.	8,5 Std.	14,5 Std.	24 Std.	40 Std.
THF	x_t	100	76,6	43,5	24,7	9,7	2,0
	$\ln \frac{100}{x_t}$	0	0,266	0,834	1,398	2,333	3,912
CH_2Cl_2	x_t	100	78,0	44,7	25,1	11,1	2,4
	$\ln \frac{100}{x_t}$	0	0,248	0,805	1,382	2,198	3,729
Benzol	x_t	100	80,1	50,3	28,2	13,9	3,1
	$\ln \frac{100}{x_t}$	0	0,222	0,687	1,266	1,973	3,474

Die graphische Auswertung (Abb. 3) ergibt für $\ln \frac{100}{x_t} = f(t)$ eine Gerade, d.h. der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion erfolgt nach 1. Ordnung. Aus den Anstiegen der Geraden erhält man folgende Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten:

$$\begin{array}{lll}
 \text{THF} & : & k_1^{68^\circ} = 2,71 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \quad t_{1/2} = 7,1 \text{ Std.} \\
 \text{CH}_2\text{Cl}_2 & : & k_1^{68^\circ} = 2,59 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \quad t_{1/2} = 7,4 \text{ Std.} \\
 \text{Benzol} & : & k_1^{68^\circ} = 2,37 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \quad t_{1/2} = 8,1 \text{ Std.}
 \end{array}$$

f) Kinetik der Thermolyse von $\text{PhSO}_2\text{OSiMe}_2\text{N(Me)SiMe}_3$

283 mg $\text{PhSO}_2\text{OSiMe}_2\text{N(Me)SiMe}_3$ und 0,5 ml Toluol werden in ein NMR-Rohr eingefüllt und dieses abgeschmolzen. Das Rohr wird jeweils für eine bestimmte Zeit in ein thermostatisiertes Ölbad von 100°C getaucht. Die danach aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren werden folgendermaßen ausgewertet: Man bildet die Summe aller Me(Si)-Signale (c_0) und die Summe der Me(Si)-Signale von $\text{PhSO}_2\text{OSiMe}_2\text{N(Me)SiMe}_3$ (c). Die Division c_0/c dient zur graphischen Darstellung nach 2. Ordnung (Abb.4b S.23), In c_0/c zur Darstellung nach 1.Ordnung (Abb. 4a).

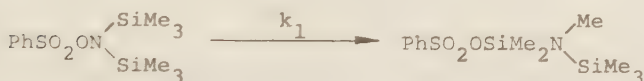
Tab. 12 : Integrationswerte zur Thermolysekinetik

Zeit Stunden;Minuten	Summe aller Me(Si)- signale (c_0)	Summe aller Me(Si)- signale von $\text{PhSO}_2\text{OSiMe}_2\text{N(Me)SiMe}_3$ (c)	c_0/c	$\ln c_0/c$
1	48,0	39,4	1,218	0,197
2	44,0	32,7	1,346	0,297
3	46,6	30,5	1,525	0,422
4; 10	54,7	31,7	1,726	0,546
5; 20	59,1	29,8	1,983	0,685
6; 30	66,4	29,6	2,243	0,808
7; 40	66,6	26,3	2,532	0,929
8; 50	56,3	19,6	2,887	1,060
10	53,8	17,6	3,057	1,117
11; 30	57,6	16,9	3,408	1,226
13	53,3	14,4	3,701	1,309
15; 30	40,0	9,1	4,396	1,481
18	49,1	10,4	4,712	1,550

Aus der Steigung der Geraden von Abb.4b erhält man nach Division durch die reale Anfangskonzentration 1,78 mol/l die Geschwindigkeitskonstante

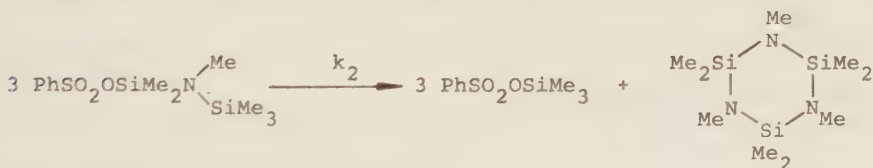
$$k_2 = \frac{3,2 \text{ l}}{15 \text{ Std} \cdot 1,78 \text{ mol}} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

g) Ergebnis: N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-benzolsulfonylhydroxylamin lagert sich in einer Reaktion 1.Ordnung um:



Die Reaktion ist kaum lösungsmittelabhängig.

Die umgelagerte Verbindung zerfällt nach 2.Ordnung zu Benzolsulfonsäure-trimethylsilylester und Nonamethylcyclotrisilazan:



Die Geschwindigkeit dieses Zerfalls ist stark lösungsmittelabhängig: RG in Benzol, Toluol $\ll$ CH_2Cl_2 < THF.

Versuch 8: Thermolyse von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-benzolsulfonylhydroxylamin in Anwesenheit von Trimethylsilylazid

Ansatz: 2,46 g (7,74 mmol) $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ in 20 ml Benzol versetzt man mit 1,45 g (12,6 mmol) Me_3SiN_3 und erhitzt 18 Stun-

den^{*)} am Rückfluß; die Lösung wird dabei orangebraun^{**)}.

¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld)

Lsm: Benzol	Flächenverhältnis	Zuordnung
- 1,2	5	Me_3SiN_3
5,4 / 6,8 / 140	3+3 / 2 / 1	$\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Me})\text{SiMe}_2\text{N}_3$
/ 18,4 / 144	/ 2 / 1	$\text{PhSO}_2\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{Me})\text{SiMe}_3$ ^{***)}
10,3	3	$\text{PhSO}_3\text{SiMe}_3$

Aufarbeitung: Man zieht Lösungsmittel und Trimethylsilylazid vorsichtig ab (bis RT/2 Torr). Bei 35°C/1 Torr destilliert man das neue Azidderivat in einen Fifi.

Ausbeute: 760 mg (3,6 mmol; 46 % d.Th.)

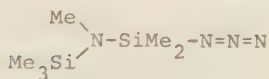
Die im Rückstand verbleibenden Verbindungen werden anhand ihrer ¹H-NMR-Spektren identifiziert (charakteristische chem. Verschiebungen und Flächenverhältnisse).

*) Ein nach 2 Stunden aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum zeigt, daß sich ca. 20 % $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ umgelagert haben. Vom Einschleppungsprodukt in Me_3SiN_3 sind nur Spuren zu erkennen.

**) Ein anderer Ansatz wurde länger erhitzt; dabei thermolysierten sowohl $\text{PhSO}_2\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{Me})\text{SiMe}_3$ als auch $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Me})\text{SiMe}_2\text{N}_3$ und es entstand ein kompliziertes Reaktionsgemisch von tiefbrauner Farbe.

***) Unter identischen Bedingungen sind ohne Me_3SiN_3 noch 90 % $\text{PhSO}_2\text{OSiMe}_2\text{N}(\text{Me})\text{SiMe}_3$ unverändert.

Charakterisierung:



Trimethylsilyl-methylamino-
azido-dimethylsilan

Farblose Flüssigkeit Fp. ca. -10°C

Kp. $35^{\circ}\text{C}/1$ Torr

Die Substanz ist wesentlich hydrolyseempfindlicher als Bis-
(trimethylsilyl)amino-azido-dimethylsilan¹¹³⁾.

¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: Benzol	4,8	5,3	139
Lsm: Ether	5,2	11,3	131
Flächenverh.	3	2	1
Zuordnung	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}(\text{Me})-\text{SiMe}_2-\text{N}_3$		

IR-Spektrum:

2165 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{ N}_3$), 1330 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{ N}_3$)

Massenspektrum (70 eV, Injektion):

Abb. 23 , S. 156; Zerfallsschema S. 155

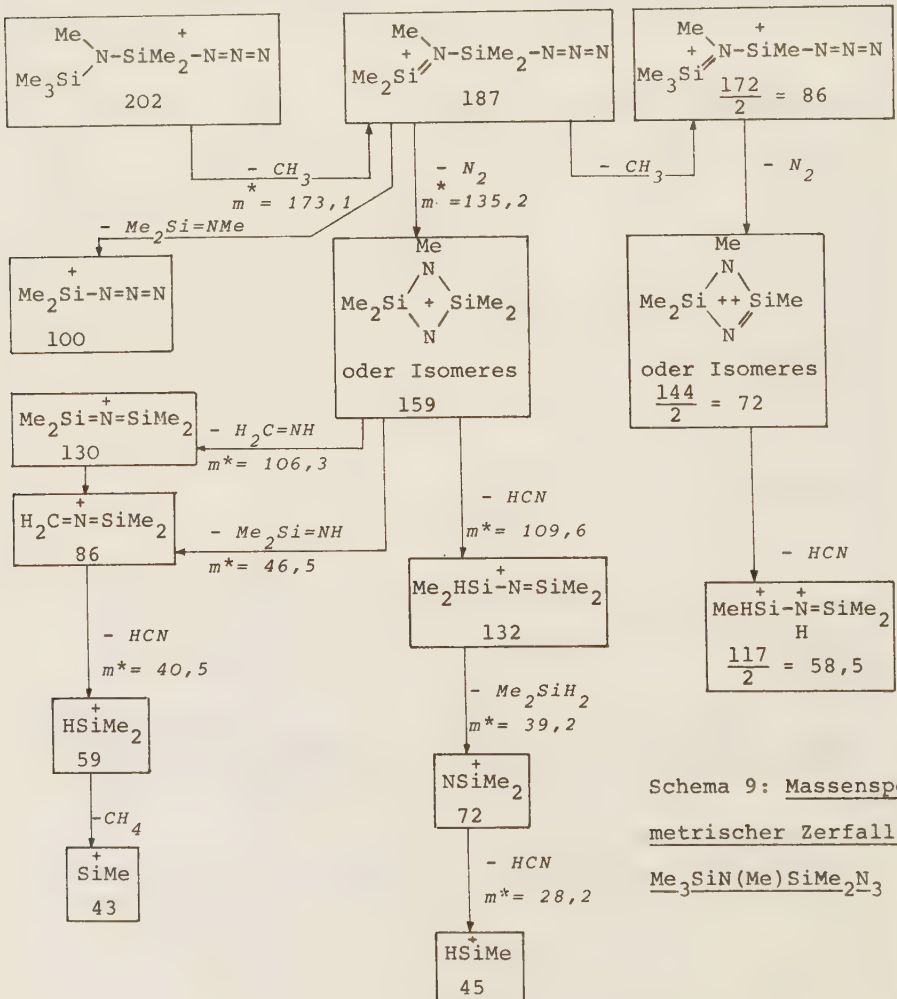
Ergebnis:



Zur Deutung der Reaktion siehe S. 30.

Massenspektrum (70 eV, Injektion):

Abb. 23 zeigt das Massenspektrum von $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Me})\text{SiMe}_2\text{N}_3$. Die Entstehung der Bruchstücke wird durch das folgende Zerfallsschema dargestellt, welches in vielen Schritten durch metastabile Banden m^* belegt wird.



Schema 9: Massenspektro-
metrischer Zerfall von
 $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Me})\text{SiMe}_2\text{N}_3$

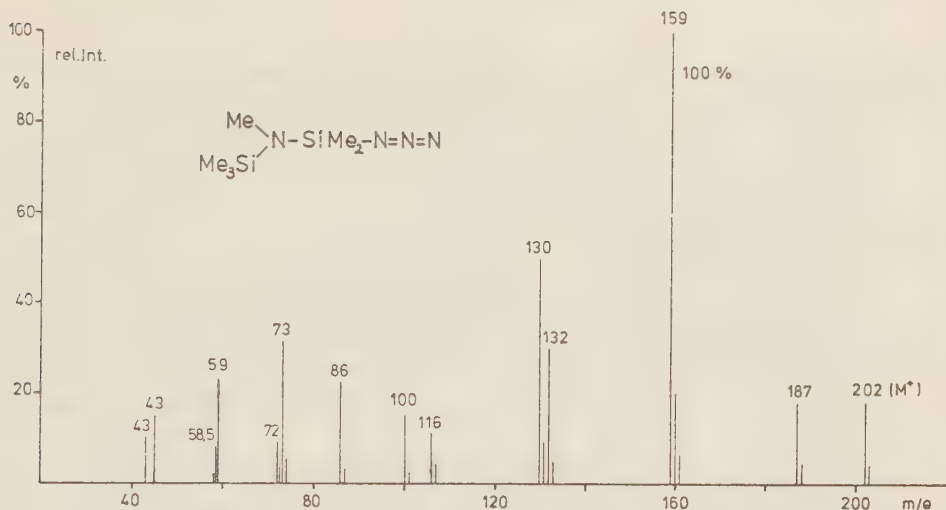


Abb. 23: Massenspektrum von Trimethylsilyl-methylamino-azido-dimethylsilan

Versuch 9: Hydrolyse von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-mesitylen-sulfonylhydroxylamin mit Trifluoressigsäure

a) Verhältnis 1:2

Zu 2,1 g (6,98 mmol) $\text{MessO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ in 25 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -78°C 16,7 ml einer 0,84 n Lösung von CF_3COOH in CH_2Cl_2 (14 mmol); dabei fällt ein flockiger Niederschlag aus.

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld) ^{*)}:

LSm: CH_2Cl_2	23,5	140	158	395	469
Flächenverh.	18	3	6	2	2
Zuordnung	$\text{CF}_3\text{COOSiMe}_3$		$\text{MessO}_2\text{ONH}_2$		

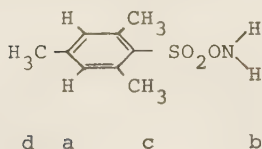
Man zieht Lösungsmittel und Trifluoressigsäure-trimethylsilyl-ester in der Kälte ab (bis $-20^\circ\text{O}/\text{HV}$). Als Rückstand bleibt ^1H -NMR-

^{*)} zum Messen kurz auf Raumtemperatur gebracht

reines O-Mesitylsulfonylhydroxylamin. Die Substanz kristallisiert aus Ether in der Kälte in farblosen Nadeln.

Ausbeute 1,4 g (6,4 mmol; 91% d.Th.)

Charakterisierung:



O-Mesitylsulfonyl-hydroxylamin

farblose Kristalle Fp. 90-92°C

(rasches Erhitzen, Lit.¹⁵⁾: 93-94°C)

Die Substanz zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam (allerdings wird auch von einer heftigen Explosion berichtet¹⁷⁸⁾).

Die Zersetzung der Substanz in Lösung ist an der Bildung von unlöslichen Produkten zu erkennen.

¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: CH ₂ Cl ₂	407	375	156	139
Lsm. Benzol				
Flächenverh.	2	2	6	3
Zuordnung	a	b	c	d

Das IR-Spektrum stimmt überein mit dem einer Probe, welche nach¹³⁾ bereitet wurde:

ν (NH): 3340 cm⁻¹, 3250 cm⁻¹; ν (SO₂): 1190 cm⁻¹, 1180 cm⁻¹

b) Verhältnis 1:1

Verwendet man pro Mol MesSO₂ON(SiMe₃)₂ nur ein Mol CF₃COOH, so fällt bei -78°C ebenfalls ein flockiger Niederschlag aus, bei -20°C entsteht eine klare Lösung.

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: CH_2Cl_2	22,1	3,6
Flächenverh.	1	1
Zuordnung	$\text{CF}_3\text{COOSiMe}_3$	$\text{MesSO}_2\text{ON(H)SiMe}_3$

Läßt man diese Lösung bei Raumtemperatur stehen, so erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum innerhalb weniger Minuten eine größere Anzahl von Signalen, u.a. die von $\text{MesSO}_2\text{ON(SiMe}_3)_2$, $\text{MesSO}_2\text{OSiMe}_3$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$.

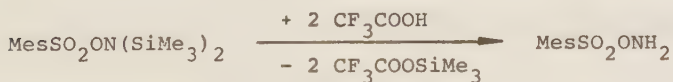
Zieht man bei -20°C die flüchtigen Bestandteile ab, so kann man N-Trimethylsilyl-O-mesitylensulfonyl-hydroxylamin isolieren.

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: Ether	5	137	157	429
Flächenverh.	9	3	6	2
Zuordnung	$\text{MesSO}_2\text{ON(H)SiMe}_3$			

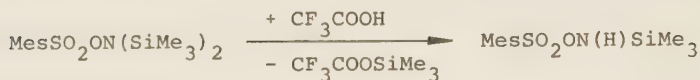
Bei Raumtemperatur verwandelt sich die Substanz innerhalb von Minuten in einen braunen Brei.

Ergebnis: Die Desilylierung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-mesitylensulfonyl-hydroxylamin nach



eröffnet einen neuen Zugang zu O-Mesitylensulfonylhydroxylamin. Hauptvorteile sind die große Ausbeute und die nichtwässrige Synthese (Wasser ist von der Verbindung nur schwer zu entfernen).

Auch die teilweise Desilylierung gelingt nach



N-Trimethylsilyl-O-mesitylensulfonyl-hydroxylamin ist thermolabiler als die disubstituierte und die unsubstituierte Verbindung, und dismutiert z.T. nach:



Versuch 10: Umsetzung von N-Trimethylsilyl-O-mesitylensulfonylhydroxylamin mit n-Butyllithium und Lithium-bis(trimethylsilyl)amid

Wie in Versuch 9b beschrieben, wird $\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{H})\text{SiMe}_3$ durch partielle Protolyse dargestellt, von allen flüchtigen Produkten befreit und in der Kälte in Ether aufgenommen.

a) Man tropft bei -78°C die äquimolare Menge n-BuLi in Hexan zu; dabei färbt sich die Mischung leicht gelb, wird aber bald wieder farblos.

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

LSM: Ether/Hexan	415	159	138	5,1
Flächenverh.	2	6	3	9
Zuordnung	$\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$			

b) Man tropft bei -78°C die äquimolare Menge $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Pentan zu; es tritt vorübergehend eine leichte Gelbfärbung auf.

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: Ether/Pentan	5,1	2,8
Flächenverh.	1	2
Zuordnung	$\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$	$\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$

Mit Me_3SiCl läßt sich das Lithiumsalz silylieren gemäß:



c) Thermolyseversuche:

Läßt man eine Lösung des Salzes in THF bei Raumtemperatur stehen, so zerfällt dieses innerhalb weniger Stunden. Hauptprodukt ist $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ neben wenig $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ und $\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$. Es entsteht ein farbloser Niederschlag. Der Nachweis der genannten Produkte erfolgt anhand der Flüchtigkeit und der ^1H -NMR-Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln.

Erwärmt man das am Hochvakuum getrocknete Salz (N-Analyse: ber. 3,82 %, gef. 2,82 % d.h. 74 % d.Th.) vorsichtig^{*)} am Hochvakuum auf 40°C, so findet sichtbare Zersetzung statt. An einem gekühlten Finger schlägt sich ein weißer Belag nieder. Dieser besteht nach dem Auftauen praktisch nur aus $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ neben wenig $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$, identifiziert durch ^1H -NMR-Spektren in mehreren Lösungsmitteln. Der Rückstand enthält nach 2 Stunden nur mehr 0,69 % Stickstoff.

*) Bei raschem Erwärmen verpufft das Salz $\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$. Dabei tritt ein eigentümlicher "phosphinartiger" Geruch auf.

Versuch 11: Umsetzung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-benzolsulfonylhydroxylamin mit Tetrabutylammoniumcyanid

Ansatz: 1,2 g (3,7 mmol) $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ und 1,05 g (3,7 mmol) Bu_4NCN werden in 20 ml THF vereinigt und 2 Stunden gerührt.

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: THF	8,4	7,6
Flächenverh.	1,2	1
Zuordnung	$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$	$\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$

Etwa die Hälfte der Ausgangssubstanz hat mithin abreagiert. Nach einem Tag ist vom Aminierungsmittel im ^1H -NMR-Spektrum kein Signal mehr zu sehen.

Aufarbeitung: Man destilliert das Lösungsmittel ab und isoliert durch Fifiedestillation bei RT/ÖV reines Bis(trimethylsilyl)carbodiimid, $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$, als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 520 mg (2,8 mmol; 75 % d.Th.)

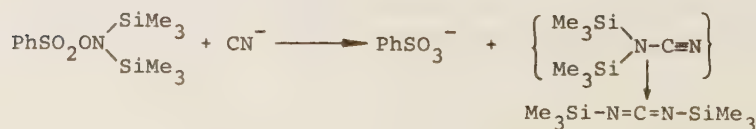
^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld)

Lsm: Benzol 6,5

Lsm: Ether 8,1

Das IR-Spektrum stimmt mit dem authentischen¹⁷⁹⁾ überein (2190 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{N}=\text{C}=\text{N}$).

Ergebnis: Cyanid wird von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-benzolsulfonylhydroxylamin aminierte; die Zwischenstufe Bis(trimethylsilyl)aminocyanid wird nicht aufgefunden. Sie lagert sich offensichtlich rasch um:



Versuch 12a-c: Umsetzung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-arensulfonyl-hydroxylamin mit Tetrabutylammoniumrhodanid
- Darstellung von Bis(trimethylsilyl)rhodanamin

Umsatz: 890 mg (2,8 mmol) $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ in 5 ml THF vereinigt man mit 1,03 g (3,1 mmol) Bu_4NSCN in 5 ml THF und läßt die Mischung 2 Tage bei Raumtemperatur stehen. Die Ausgangsverbindung ist dann verschwunden.

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld)

Lsm: THF	18,5	17,5	2,7
Flächenverh.	10	2	1
Zuordnung	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSCN}$	Me_3SiNCS	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$

Aufarbeitung: Bei langsamem Kondensieren gehen nach dem Lösungsmittel zuerst $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ und Me_3SiNCS über und werden durch

^1H -NMR-Vergleich (Me_3SiNCS : -5 Hz in Benzol, i-TMS, Tieffeld) und IR-Vergleich¹⁸⁰⁾ ($\nu_{\text{as}}\text{N}=\text{C}=\text{S}$: 2066 cm^{-1}) mit authentischen Proben identifiziert. Bei $35^\circ/\text{HV}$ geht schließlich $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSCN}$ als farbloses Öl über. Es wird ebenfalls durch ^1H -NMR-Spektrum (7,0 Hz in Benzol, i-TMS, Tieffeld) und IR-Spektrum²⁶⁾ $\nu\text{C}\equiv\text{N}$: 2135 cm^{-1} ; $\nu_{\text{as}}\text{Si-N-Si}$: 895 cm^{-1}) identifiziert.

Ausbeute: 390 mg (1,8 mmol; 64 % d. Th.)

Weitere Charakterisierung der Verbindungen siehe²⁶⁾.

Mit $\text{MessO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ verläuft die Reaktion analog. Reaktionszeit bei Raumtemperatur für vollständigen Umsatz (im ^1H -NMR-Spektrum keine Ausgangsverbindung mehr erkennbar):

bei $\text{MessO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ 8 Tage

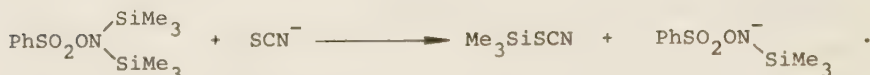
bei $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ 2 Tage

bei $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ 6 Stunden

Ergebnis: Rhodanid ist einer elektrophilen Bis(trimethylsilyl)-aminierung zugänglich:



Als Nebenreaktion findet eine Übertragung der SiMe_3 -Gruppe auf das Rhodanidion statt:

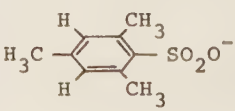


Zum Zerfall des Anions vergl. Versuch 10c.

Versuch 13: Umsetzung von N,N-Dimethyl-O-mesitylensulfonylhydroxylamin mit Tetrabutylammoniumrhodanid

1,8 g (7,4 mmol) $\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{CH}_3)_2^*$ und 2,3 g (7,4 mmol) Bu_4NSCN in 25 ml THF werden bei Raumtemperatur gerührt. In langsamer Reaktion bildet sich ein orangeroter Festkörper, der sich am Rührfisch ölig zusammenballt. Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man, daß nach 3 Stunden die Ausgangsverbindungen halb, nach einem Tag ganz abreagiert haben. Die Lösung zeigt dann folgendes

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm.	408	156	137
Flächenverh.	2	6	3
Zuordnung			

*) Die Substanz wurde dankenswerterweise vom Arbeitskreis Dr.G.Boche¹⁶⁾ zur Verfügung gestellt.

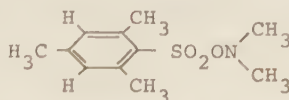
Daneben erkennt man noch einige kleinere Signale.

¹H-NMR-Spektrum der Ausgangsverbindung (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: THF 423 256 154 132

Flächenverh. 2 6 6 3

Zuordnung



Ergebnis: Rhodanid wird von N,N-Dimethyl-O-mesitylensulfonylhydroxylamin aminiert, das entstehende Dimethylrhodanamin polymerisiert.⁵⁴⁾



Versuch 14: Umsetzung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-mesitylen-sulfonylhydroxylamin mit Methylmagnesiumjodid

Ansatz: Zu einer Lösung von 1,35 g (3,7 mmol) $\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ in 10 ml Ether tropft man bei 0°C 14,9 ml einer 0,249 n Grignardlösung (3,7 mmol) MeMgJ . Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, die Lösung färbt sich gelbbraun. Das Reaktionsgemisch zeigt folgendes

¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: Ether 4,7 150 2,9

Flächenverh. 12 2 3

Zuordnung $(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}$ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$

Aufarbeitung: Man kondensiert das Lösungsmittel ab und destilliert die beiden Amine in einen Fifi. Als Rückstand bleibt MeSO_3MgJ , nachgewiesen als Trimethylsilylester (Umsetzung mit Me_3SiCl). Zur Identifizierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}$ dient neben ^1H -NMR-Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln das Massenspektrum (70 eV, Injektion):

m/e	45	59	73	86	100	117	130	146	160	175 (M^+)
rel.Int.	11	21	57	48	5	5	10	53	100	13

Ausbeute an $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}$: 80 % (^1H -NMR-Integration)

Die Aminierung verläuft analog und mit dem gleichen präparativen Erfolg, wenn man mit $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ arbeitet.

Versuch 15: Umsetzung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-mesitylen-sulfonylhydroxylamin mit Phenylmagnesiumbromid

Ansatz: Zu 1,19 g (3,3 mmol) $\text{MeSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ in 5 ml Ether tropft man 10,5 ml einer 0,35 n Grignardlösung (3,3 mmol PhMgBr). Die Lösung erwärmt sich leicht unter Braunfärbung; es fällt ein Öl aus, welches im Verlauf einer Stunde durchkristallisiert. Man erhält folgendes

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm. Ether	3,5	2,9
Flächenverh.	9	1
Zuordnung	$\text{PhN}(\text{SiMe}_3)_2$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$

Aufarbeitung: Nach dem Abziehen des Ethers destilliert man bei RT/10 Torr Hexamethyldisilazan in einen Fifi. Es wird identi-

fiziert durch sein IR-Spektrum:

3340 cm^{-1} (ν NH) 1180 cm^{-1} (δ NH) 935 cm^{-1} (ν_{as} SiNSi)

und sein ^1H -NMR-Spektrum (Tiefeld gegen i-TMS):

Lsm: Benzol 5,4 Hz Lsm: Ether 3,0 Hz

Bei 400/11V (Lit. 98°C/11 Torr¹⁸¹) destilliert Bis(trimethylsilyl)-anilin als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 660 mg (2,8 mmol; 85 % d.Th.)

Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich des IR-Spektrums mit dem in der Literatur beschriebenen¹⁸²).

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tiefeld):

Lsm: Benzol 6,5

Lsm: Ether 3,5 422 (Multipllett)

Flächenverh. 18 5

Massenspektrum (70eV):

m/e	31	45	59	73	74	77	146	156	158	222	237 (M^+)
rel.Int.	47	49	60	55	54	83	73	70	76	100	36

Analog verläuft die Reaktion von $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ mit PhMgBr .

Ergebnis:

1) Aminierung (nicht-radikalisch):



2) Nebenreakton (radikalisch):



(Ar = Ph, Mes; RMgHal = MeMgJ , PhMgBr)

Versuch 16: Umsetzung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-mesitylen-sulfonylhydroxylamin mit Methyllithium

1,24 g (3,45 mmol) $\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ in 10 ml Ether und 4,2 ml einer 0,84 n Lösung von MeLi in Ether (3,45 mmol) werden unter Eiskühlung vereinigt. Die Lösung färbt sich gelb, es entsteht ein farbloser Niederschlag von MesSO_3Li . (Nach dem Abfiltrieren identifiziert als $\text{MesSO}_3\text{SiMe}_3$ durch Umsetzung mit Me_3SiCl in THF). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, daß nahezu quantitativ $\text{MeN}(\text{SiMe}_3)_2$ gebildet wird. Es entsteht kein SiMe_4 .

Aufarbeitung des Ansatzes und Identifizierung der Verbindung erfolgt wie bei Versuch 14.

Ausbeute an $\text{MeN}(\text{SiMe}_3)_2$: 560 mg (3,2 mmol; 93 % d.Th.)

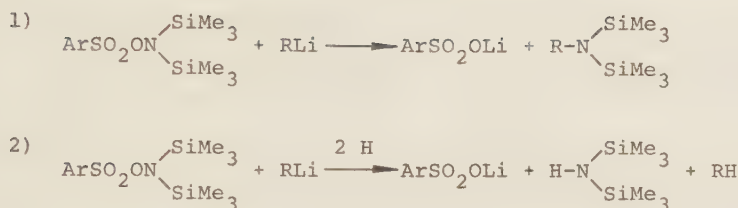
Versuch 17: Umsetzung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-mesitylen-sulfonylhydroxylamin mit Phenyllithium

880 mg (2,45 mmol) $\text{MesSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ in 5 ml Ether und 205 mg (2,45 mmol) PhLi in 5 ml Ether werden unter Eiskühlung im Gabelstück vereinigt. Die Lösung färbt sich gelb, nach einigen Minuten fällt ein farbloser Niederschlag aus (MesSO_3Li).

Im ^1H -NMR-Spektrum der Lösung erkennt man, daß $\text{PhN}(\text{SiMe}_3)_2$ entstanden ist neben wenig $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$. Es entsteht kein PhSiMe_3 . Die Aufarbeitung und die Identifizierung der Produkte erfolgt wie bei Versuch 15.

Ausbeute an $\text{PhN}(\text{SiMe}_3)_2$: 305 mg (1,3 mmol; 53 % d.Th.)

Ergebnis:



Versuch 18: Umsetzung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-benzolsulfonylhydroxylamin mit Lithiumcyclopentadienid

Ansatz: 6,31 g (19,8 mmol) $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ in 20 ml THF und 1,38g (19,8 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$ in 20 ml THF werden bei -78°C im Gabelstück vereinigt. Bei langsamem Auftauen verwandelt sich die rote Farbe der Lösung ab 10°C in ein dunkles Braun. Nach einiger Zeit fällt ein farbloser Niederschlag aus (PhSO_3Li). Man rührt 4 Stunden bei Raumtemperatur; die Mischung zeigt dann folgendes

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (i-TMS, Hz, Tieffeld):

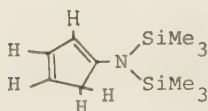
Lsm: THF	5,3	2,4
Flächenverh.	18	7
Zuordnung	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ $(\text{Me}_3\text{Si})\text{NH}$	

Es entsteht kein Trimethylsilyl-cyclopentadien

Aufarbeitung: Man zieht bei Raumtemperatur das Lösungsmittel und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ ab (bis 0,5 Torr) und destilliert dann das $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ bei $45^\circ\text{C}/0,5$ Torr als farblose Flüssigkeit über.

Ausbeute: 2,36 g (10,5 mmol; 53 % d.Th.)

Charakterisierung:



Cyclopentadienyl-bis(trimethylsilyl)amin

farblose Flüssigkeit Kp 45°C/0,5 Torr

Verwandelt sich bei Raumtemperatur innerhalb einiger Tage in ein wachsartiges, unlösliches Polymerprodukt; im Kühlschrank (-30°C) ist die Substanz wochenlang haltbar.

Analysen:

		C	H	N	Mol.-Gew.
$C_{11}H_{23}NSi_2$	ber.	58,59	10,28	6,21	225,48
	gef.	58,63	10,18	6,25	225 (MS)

1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: Benzol	330 (Multipllett)	155 (Multipllett)	9,8 (Singlett)	
Lsm: Pentan	353 "	168 "	5,4 "	
Flächenverh.	3	2	18	

Das 1H -NMR-Spektrum verändert sich nicht zwischen -60°C und 100°C; die C_5H_5 -Multipletts bestehen aus scharfen Signalen.

IR-Spektrum (Flüssigkeitsfilm, cm^{-1}):

ν C-H : 3065 (w), 2925 (s), 2895 (m)

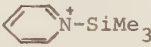
ν C=C : 1595 (s), 1587 (s), 1521 (s), 1513 (m)

δ_s CH_3 : 1250 (vs)

ν_{as} Si_2N : 958 (vs)

δ_{as} CH_3 : 847 (vs)

Massenspektrum (70 eV, Injektion):

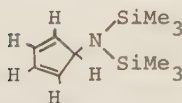
m/e	rel.Int.	Zuordnung
45	24	MeSiH_2^+
59	15	MeSiCH_2^+
73	<u>100</u>	Me_3Si^+
111	12	$(210-99)^+ \quad m^* = 58,8$
137	15	$(152-\text{CH}_3)^+$
152	44	
197	9	$(\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4)^+ \quad m^* = 172,5$
210	56	$(\text{M}-\text{CH}_3)^+ \quad m^* = 196,0$
244	43	$(\text{M}-1)^+$
225	87	M^+

Das Niederenergiespektrum (15 eV) zeigt lediglich noch das Molekülion und das Bruchstück $(\text{M}-15)^+$ mit 3 %. Alle anderen Signale haben relative Intensitäten unter 0,5 %.

Ergebnis: Cyclopentadienyllithium setzt sich mit N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-benzolsulfonylhydroxylamin zu Cyclopentadienylbis(trimethylsilyl)amin um:

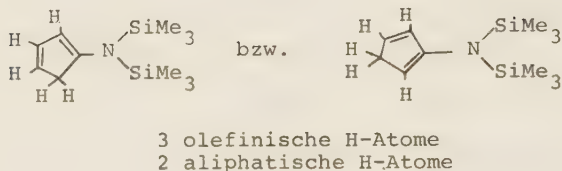


Aus dem ^1H -NMR-Spektrum folgt, daß die Aminogruppe nicht an einem gesättigten C-Atom sitzt:



4 olefinische H-Atome
1 aliphatisches H-Atom

sondern daß die Verbindung als Enamin vorliegt:



Versuch 19: Umsetzung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-benzolsulfonylhydroxylamin mit n-Butyllithium

Ansatz: Zu 1,58 g (4,98 mmol) $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ in 10 ml THF tropft man bei Raumtemperatur 5 mmol n-BuLi in Hexan. Die Lösung färbt sich kurz gelb, dann braunrot und erwärmt sich leicht.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: THF	9,2	6,1	2,5	-0,5	-4
Flächenverh.	2	10	3	1	1
Zuordnung	$\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$	n-BuSiMe ₃	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$	n-BuN(SiMe ₃) ₂

Daneben erkennt man noch einige kleinere Signale.

Aufarbeitung: Bei fraktionierender Kondensation fallen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ und n-BuSiMe₃ mit dem Lösungsmittel an (bis RT/0,5 Torr). Bei RT/HV kondensiert n-BuN(SiMe₃)₂ als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 505 g (2,3 mmol; 46 % d.Th.)

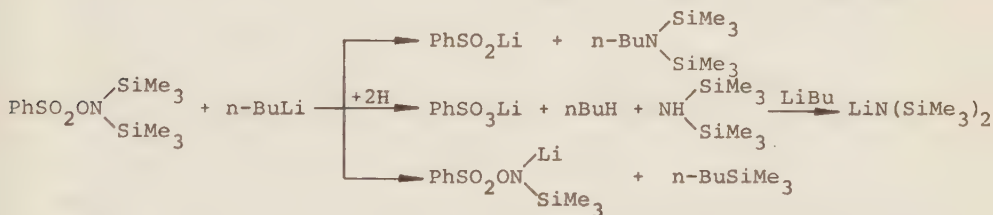
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: Benzol	159 (Multipllett)	75 (Multipllett)	10,4
Lsm: CH ₂ Cl ₂	163 "	78 "	5,2
Flächenverh.	2	7	18

Massenspektrum (70 eV; Injektion):

m/e	45	59	65,5	73	130	134	146	174	202	217 (M ⁺)
rel.Int.	17	24	6	<u>100</u>	22	35	48	28	7	2

Ergebnis: Die Reaktion von n-Butyllithium mit N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-benzolsulfonylhydroxylamin ergibt n-Butyl-bis(trimethylsilyl)amin (Angriff am Stickstoff). Neben der radikalischen Reaktion entsteht schließlich etwa 10 % n-Butyltrimethylsilan (Angriff am Silicium).



Versuch 20: Umsetzung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-benzolsulfonylhydroxylamin mit t-Butyllithium

a) Reaktion in THF:

Zu 970 mg (3,05 mmol) $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ in 10 ml THF tropft man bei -78°C 3,05 mmol t-BuLi in 2,5 ml Pentan. Die Lösung färbt sich gelb, dann langsam braun.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: THF	9,8	-5,7	277 (M)	97 (M)
Flächenverh.	9	6		
Zuordnung	$\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$	$\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	

Daneben erkennt man noch einige kleinere Signale.

b) Reaktion in Pentan:

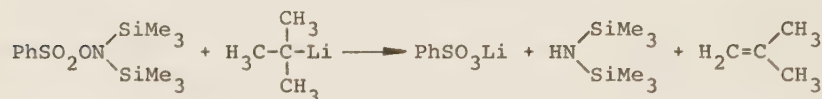
Zu 420 mg (1,3 mmol) $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ in 10 ml Pentan tropft man bei -78°C 1,3 mmol t-BuLi in 1 ml Pentan. Sofort fällt ein feiner, weißer Niederschlag aus (PhSO_2OLi).

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: Pentan 3,2 275 99

Zuordnung $(\text{Me}_3\text{Si})\text{NH}$ $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

Ergebnis: N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-benzolsulfonylhydroxylamin reagiert mit t-Butyllithium nach



In THF wird Bis(trimethylsilyl)amin sofort durch t-Butyllithium metalliert.

Versuch 21-23: Umsetzung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-benzolsulfonylhydroxylamin mit Lithiumpiperidid, Lithiumdimethylamid und Lithiumdiethylamid

1) 2,49 g (7,8 mmol) $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ in 10 ml THF werden bei -78°C im Gabelstück vereinigt mit 0,72 g (7,8 mmol) $\text{LiNC}_5\text{H}_{10}$ in 10 ml THF; beim Auftauen färbt sich die Mischung langsam braun.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: THF 10,7 7,6 2,6

Flächenverh. 3 6 10

Zuordnung $\text{Me}_3\text{SiON}(\text{SiMe}_3)_2$ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$

Daneben gibt es noch einige kleinere Signale.

Aufarbeitung: Bei fraktionierender Kondensation erhält man im Vorlauf Piperidin und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$. Bei $35^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ destilliert $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOSiMe}_3$ und wird anhand seines IR-Spektrums³⁵⁾ und durch ^1H -NMR-Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert.

Der Rückstand enthält keine Me_3Si -Verbindung mehr, wohl aber eine Verbindung mit Piperidylrest, vermutlich $\text{PhSO}_2\text{NC}_5\text{H}_{10}$.

2) 1,27 g (4 mmol) $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ in 10 ml THF und 0,20 g (4 mmol) LiNMe_2 in 10 ml THF werden -78°C vereinigt; dabei färbt sich die Mischung langsam braun.

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: THF	10,6	7,8	2,6	-4,0
Flächenverh.	5	10	7	2
Zuordnung	$\text{Me}_3\text{SiON}(\text{SiMe}_3)_2$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$	

Man zieht Bis(trimethylsilyl)amin und Tris(trimethylsilyl)hydroxylamin ab (bis $50^\circ\text{C}/\text{HV}$).

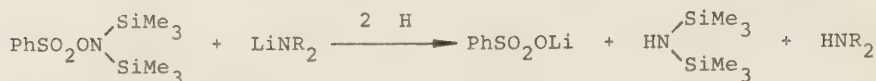
Aus dem nichtflüchtigen Rückstand kann $\text{PhSO}_2\text{NMe}_2$ isoliert werden. Die Identifizierung der Verbindung erfolgt durch Spektrenvergleich mit einer Probe, welche durch die Reaktion $\text{PhSO}_2\text{Cl} + \text{LiNMe}_2$ dargestellt wurde.

3) Die Reaktion mit LiNEt_2 nimmt einen analogen Verlauf. HNEt_2 wird durch Zusatz von authentischer Substanz zur ^1H -NMR-Probe identifiziert. Es entsteht etwas mehr Lithium-bis(trimethylsilyl)amid.

Ergebnis:

Lithium-dialkylamide wirken in einer Radikalreaktion auf N,N-Bis-

(trimethylsilyl)-O-benzolsulfonylhydroxylamin ein:



(R = CH₃, C₂H₅, (CH₂)₅)

Die Bildung von Benzolsulfonamid ist durch einen nucleophilen Angriff am Schwefel erklärbar:



Versuch 24: Umsetzung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-benzolsulfonylhydroxylamin mit Natriumamid

190 mg (4,9 mmol) NaNH₂ und 1,54 g (4,9 mmol) PhSO₂ON(SiMe₃)₂ in 15 ml THF werden bei -78°C im Gabelstück vereinigt. Dabei entsteht ein schmutziggrauer Niederschlag, es entweichen 0,3 mmol (6%) N₂. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, daß eine größere Anzahl Substanzen entstanden ist.

Der Ansatz wurde einer fraktionierenden Kondensation unterworfen. Als Hauptprodukte wurden durch ¹H-NMR-Verschiebungen identifiziert:

(Me ₃ Si) ₂ NH	ca. 60%
(Me ₃ Si) ₂ NOSiMe ₃	ca. 10%
1,1-(Me ₃ Si) ₂ N ₂ N ₂	ca. 10%
1,2-(Me ₃ Si) ₂ N ₂ H ₂	ca. 2%

Eine weitere Aufarbeitung erfolgte nicht.

Ergebnis: Durch elektrophile Bis(trimethylsilyl)aminierung entsteht in geringer Ausbeute 1,1-Bis(trimethylsilyl)hydrazin:



Versuch 25: Umsetzung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-benzolsulfonylhydroxylamin mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid

1,79 g (5,6 mmol) $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ und 950 mg (5,6 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 20 ml THF werden im Bombenrohr 2 Tage auf 70°C erhitzt. Die Lösung färbt sich braun, beim Abkühlen fällt ein farbloser Niederschlag aus. Es werden 0,1 mmol (2%) N_2 entwickelt.

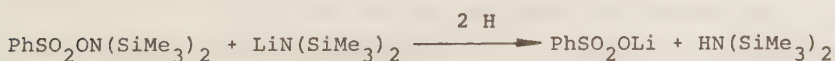
^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: THF	11,9	2,5
Flächenverh.	1	6
Zuordnung	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$

Daneben gibt es eine Anzahl kleinerer Signale.

Tris(trimethylsilyl)amin wird bei RT/ÖV in einen Fifi destilliert und anhand seines IR-Spektrums¹⁸⁰⁾ identifiziert.

Ergebnis: Lithium-bis(trimethylsilyl)amid reagiert mit N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-benzolsulfonylhydroxylamin hauptsächlich (vermutlich radikalisch) zu Bis(trimethylsilyl)amin:



Daneben erfolgt ein Angriff des Amidions am Silicium:



Der Versuch wurde auch mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2(\text{SiMe}_3)_2$ durchgeführt. Reaktion erfolgte bereits bei zweitägigem Stehenlassen bei RT, die Produkte waren jedoch die gleichen wie oben.

Versuch 26: Umsetzung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-benzolsulfonylhydroxylamin mit Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid

Man vereinigt im Gabelstück Lösungen von 2,92 g (9,2 mmol) $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ in 20 ml THF und 2,34 g $\text{LiN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ in 20 ml THF; die Mischung färbt sich blaßgrün, dann dunkelrotbraun, und es werden 0,6 mmol (7%) N_2 entwickelt.

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

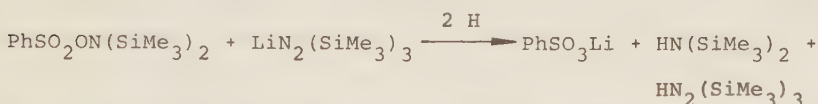
Lsm: THF	Flächenverhältnis	Zuordnung
11,8	3	$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$
9,3	2	$\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$
5,3 4,8	6 + 3	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)\text{H}$
2,4	1	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$
-7,0	2	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$

Im Verlauf von mehreren Tagen reagieren $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ ab unter Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$.

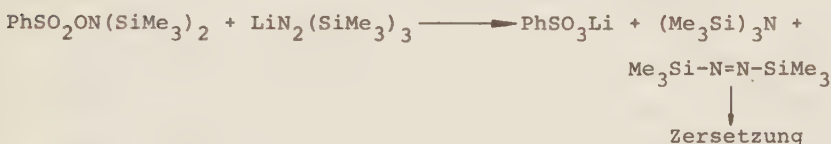
Aufarbeitung erfolgte durch fraktionierende Kondensation und Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren, wobei $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$

in CCl_4 durch ihre verschiedene chem. Verschiebung zu unterscheiden sind.

Ergebnis: Neben der radikalischen Reaktion zu Tris(trimethylsilyl)hydrazin und Bis(trimethylsilyl)amin (fehlgeleitete N-Wurtz-Synthese)



erfolgt auch eine Oxidation von Lithium-tris(trimethylsilyl)-hydrazid zu Bis(trimethylsilyl)diimin:



Versuch 27: Reaktion von N,N-Dimethyl-O-mesitylensulfonylhydroxylamin mit Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid

Man vereinigt 1,12 g (4,6 mmol) $\text{MesSO}_2\text{ONMe}_2^*)$ in 10 ml THF bei -78°C mit 1,18 g (4,6 mmol) $\text{LiN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ in 10 ml THF und läßt langsam warm werden; dabei färbt sich die Mischung orangebraun, es fällt ein farbloser Niederschlag aus.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (i-TMS, Hz, Tieffeld):

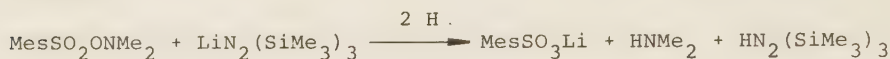
Lsm: THF	5,6	4,9
Flächenverh.	2	1
Zuordnung	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)\text{H}$	

*) Freundlicherweise zur Verfügung gestellt vom Arbeitskreis Dr.G.Boche.

Es gibt kein weiteres Me_3Si -haltiges Produkt.

Tris(trimethylsilyl)hydrazin wird bei leicht erhöhter Temperatur im Hochvakuum abgezogen. Es hinterbleibt das Lithiumsalz der Mesitylensäure.

Ergebnis:



Versuch 28: Reaktion von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-benzolsulfonylhydroxylamin mit Dilithium-bis(trimethylsilyl)-hydrazid

Bei -78°C werden 1,05 g (5,6 mmol) $\text{Li}_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_2$ in 10 ml THF und 1,78 g (5,6 mmol) $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ in 10 ml THF im Gabelstück vereinigt. Die Mischung färbt sich sofort undurchsichtig schokoladenbraun (Bis(trimethylsilyl)diimin-radikalanion)⁶¹⁾, hellt sich aber nach einigen Minuten auf und wird durchsichtig orange. Nach einiger Zeit bei Raumtemperatur sind 1,2 mmol N_2 (21,5%) entstanden (der größte Teil davon bereits bei tiefer Temperatur).

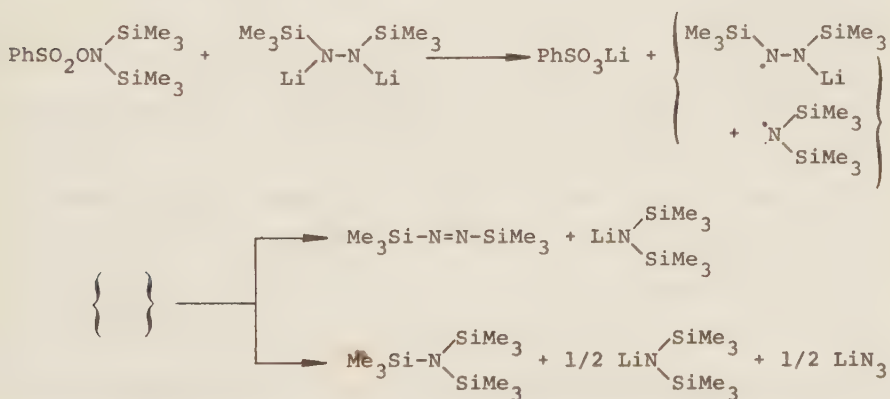
^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: THF	11,8	9,2	5,3 4,8	7,2
Flächenverh.	6	2	2 1	6
Zuordnung	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$	$\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$	$(\text{Me}_3\text{Si})\text{NLi}$

Man setzt dem Ansatz Trimethylchlorsilan zu und isoliert nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile Tris(trimethylsilyl)-amin durch Fiftedestillation (1,35 g, 5,8 mmol). Identifizierung erfolgt durch IR-Spektrum¹⁸⁰⁾ und ^1H -NMR-Spektren.

Bei einem weiteren Ansatz (3,8 mmol) wurde die Reaktionsmischung 10 min bei -78°C gerührt und dann am Hochvakuum aufgearbeitet. Dabei kondensiert nach dem THF blaues Bis(trimethylsilyl)diimin in die gekühlte Falle (1,3 mmol, bestimmt durch Oxidation mit p-Benzochinon und Töplern des entstandenen Stickstoffs).

Ergebnis: Eine Redoxreaktion, welche über das Bis(trimethylsilyl)diimin-Radikalanion verläuft, führt brutto zu Tris(trimethylsilyl)amin und Lithium-bis(trimethylsilyl)amid. Ein möglicher Reaktionsverlauf wäre:



Versuch 29: Umsetzung von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-benzolsulfonylhydroxylamin mit Lithium-bis(trimethylsilyl)-hydroxylamid

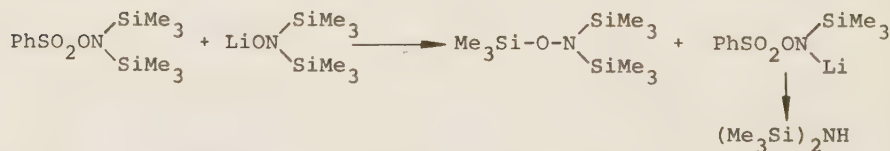
1,2 g (3,8 mmol) $\text{PhSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ in 20 ml THF werden vereinigt mit 690 mg (3,8 mmol) $\text{LiON}(\text{SiMe}_3)_2$. Erst beim Erhitzen am Rückfluß setzt eine Reaktion ein; die Mischung färbt sich braun. Neben einer Anzahl kleinerer Signale erkennt man hauptsächlich im

¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

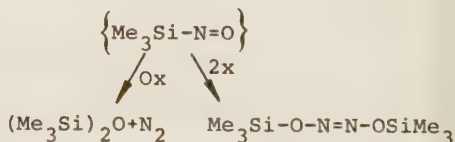
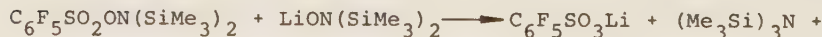
Lsm: THF	10,4	7,1	2,6
Flächenverh.	1	2	5
Zuordnung	$\text{Me}_3\text{Si-O-N}(\text{SiMe}_3)_2$ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$		

Ein Versuch mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ führte nach 2 Tagen bei RT zu einem komplizierten Produktgemisch, welches wegen der kleinen Menge nicht aufgearbeitet wurde. Unter anderem entstand relativ viel $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ und etwas $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{O}_2$. Der HV-Rückstand zersetzte sich bei gelindem Erwärmen unter Verpuffen, dabei entstand weiteres $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$.

Ergebnis: Lithium-bis(trimethylsilyl)hydroxylamin greift N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-benzolsulfonylhydroxylamin am Silicium an:



Die Pentafluorphenylverbindung wirkt zusätzlich als Oxidationsmittel:



Versuch 30: Musteransatz zur Darstellung von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen

Auf 170 mmol Bis(trimethylsilyl)diimin⁹⁵⁾ in 200 ml Ether kondensiert man bei -196°C ca. 300 mmol Siliciumtetrafluorid, bereitet nach¹⁴⁰⁾ und gereinigt durch mehrmaliges Umkondensieren von -78°C auf -196°C . Bereits bei sehr tiefer Temperatur färbt sich das Gemisch an den Berührstellen tiefblau; wenn der Ether schmilzt, entsteht eine königsblaue Lösung.

Man läßt im Verlauf einer Stunde unter Rühren auf 0°C auftauen, wobei sich die Lösung ab -50°C merklich entfärbt. Das aus der Lösung entweichende SiF_4 wird in einer auf -196°C gekühlten Falle aufgefangen, die gesamte Apparatur bleibt durch ein Quecksilbermanometer von der Umgebung getrennt. Das Aufkondensieren und Auftauenlassen wird so lange wiederholt (zwei- bis dreimal) bis die tiefblaue Farbe nicht mehr auftritt.

Zieht man die Hälfte des Ethers vorsichtig ab, so erkennt man im Kondensat ca. 6 mmol Trimethylfluorsilan (Mengenbestimmung durch $^1\text{H-NMR}$ -Integration gegen zugesetzten Standard)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld)

Lsm: Ether	14,0	12,3	6,0	3,0
Lsm: Benzol	-2,5	13,5	8,1(2)/6,5(1)	5,5
Flächenverh.	2	8	4	1
Zuordnung	Me_3SiN_3	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}/(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$
Menge (mmol)	4,5	6,2	3,1	1,2

Als HV-Rückstand bleibt eine gelbliche, hochviskose Flüssigkeit,

gelegentlich auch ein Kristallbrei. Er zeigt nachstehendes

¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld)

Lsm: Ether	12,5	12,5
Lsm: Benzol	16,2	13,5
Flächenverh.	12	1
Zuordnung	(Me ₃ Si) ₄ N ₄	(Me ₃ Si) ₄ N ₂
Menge (mmol)	72	6

Der Untergrund (ca 5%) geht nach Untersuchungen von R.Meyers⁸³⁾ auf Verbindungen zurück, in welchen Me₃Si- durch F₃Si-Gruppen ersetzt sind. Im wesentlichen handelt es sich dabei um (Me₃Si)₂N=N=N-N(SiMe₃)SiF₃ und (Me₃Si)₂N-N(SiMe₃)SiF₃.

Umkristallisieren aus Pentan in der Kälte liefert das analysen-reine Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen in farblosen, schiefen Prismen (Fp. 41°C). Ausbeute: 23,1 g (66,3 mmol; 78% d.Th.)

Weitere Charakterisierung der Verbindung siehe^{82,83)}.

Versuch 31: Reaktion von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit i-Amylnitrit, dann Trimethylchlorsilan - Darstellung von Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazen

Ansatz: Zu einer Lösung von 13,6 g (53,5 mmol) (Me₃Si)₃N₂Li in 80 ml THF tropft man bei -78°C während einer Stunde 7,1 ml (53,5 mmol) i-Amylnitrit* in 20 ml THF. Nach 2-stündigem Rühren bei -20°C tropft man 10 ml (79 mmol) Me₃SiCl zu der gekühlten Lösung, läßt auftauen und rührt 1/2 Stunde nach.

*) Die Reaktion wurde auch mit Ethylnitrit durchgeführt; die Ausbeute ist etwa gleich. Wegen der bequemen Handhabung ist i-Amylnitrit vorzuziehen.

Aufarbeitung: Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden mit dem THF abgezogen (bis RT/2 Torr), das Kondensat hat folgendes

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: THF	14,9	4,0
Flächenverh.	3	7
Zuordnung	Me_3SiN_3	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$
Menge (mmol)	30	35

Der Rückstand wird in Pentan aufgenommen und vom Lithiumchlorid abfiltriert. Nach dem Abziehen des Pentans kondensiert man vorsichtig bei RT/ÖV ca. 50 mmol i-Amyl-trimethylsilyl-äther ab mit folgenden Hauptsignalen im

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: THF	57,51 (Dublett)	4
Flächenverh.	2	3
Zuordnung	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SiMe}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	

Zurück bleibt 3,9 g Rohprodukt, welches außer einer Spur des genannten Äthers noch je 5% Tris- und Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin enthält.

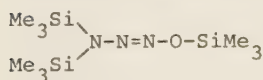
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: THF	5,6	4,9	12,3	12,8	13,7
Flächenverh.	2	1	4	18	36
Zuordnung	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{H}$	$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{N}=\text{N}-\text{N}$	$\begin{array}{c} \text{SiMe}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$	

Bei einer Kondensation bei 35⁰/HV bleibt $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$ fast vollständig zurück. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Hep-

tan* in der Kälte erhält man schließlich das reine
 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OSiMe}_3$. Ausbeute: 2,1 g (7,6 mmol; 14,2% d.Th.)

Charakterisierung:



Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazen

farblose Kristalle Fp. 10-12°C
 farblose, stark lichtbrechen-
 de Flüssigkeit Kp. 35°/HV
 Geruch erinnert an Löwenzahn

Die Substanz zerfällt bei RT mit einer Halbwertszeit von ca.
 12 Stunden (noch rascher, wenn verunreinigt) und sollte daher
 im Kühlschrank bei -30°C aufbewahrt werden.

Analysen:

		C	H	N	Mol.-Gew.
$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{N}_3\text{OSi}_3$	ber.	38,95	9,81	15,14	277,51
	gef.	38,51	9,75	15,21	277 (MS)

¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld)

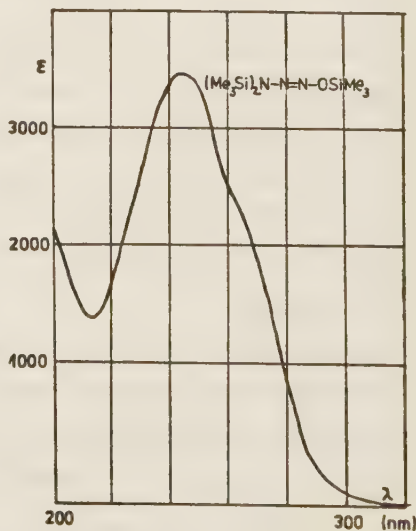
Lsm: Benzol	14,1	13,0
Lsm: Ether	13,5	12,6
Flächenverh.	2	1

Verändert sich nicht zwischen
 -70°C und 80°C.

IR-Spektrum siehe S. 56

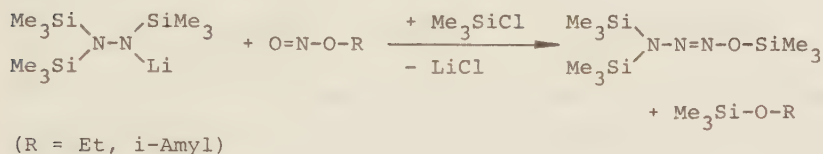
Massenspektrum siehe S. 58

UV-Spektrum siehe nebenstehende
 Abb. 24



*) etliche andere Lösungsmittel und
 Lösungsmittelgemische führen nicht
 zum Erfolg.

Ergebnis: Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid und Alkylnitrit lassen sich kondensieren nach



Versuch 32: Reaktion von Lithium-bis(trimethylsilyl)hydroxylamid mit Benzolsulfonylazid

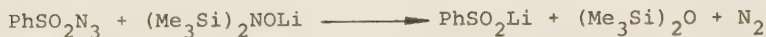
Bei -78°C werden eine Suspension von 1,05 g (5,75 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOLi}$ in 25 ml Ether und eine Lösung von 0,78 ml (5,75 mmol) PhSO_2N_3 in 10 ml Ether vereinigt; dabei erfolgt keine erkennbare Reaktion. Bei langsamem Auftauen entsteht ab -20°C ein farbloser Niederschlag und es wird ein Gas entwickelt (7,1 mmol; 124%). Laut Massenspektrum besteht es nur aus N_2 (kein N_2O). Als Endprodukte zeigt das

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld)

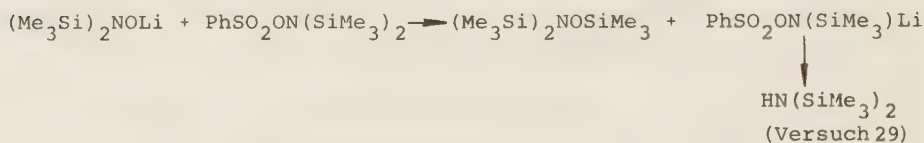
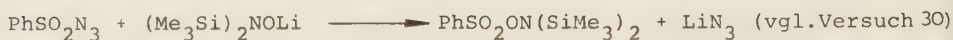
Lsm: Ether	10,4	7,1	3,5
Flächenverh.	1,5	3	10
Zuordnung	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}/(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$	
mmol	1,2	4,0	

Nach dem Abziehen dieser Verbindungen bleibt ein farbloser Rückstand, welcher nicht näher untersucht wurde. Er zeigt im IR-Spektrum eine Azidbande (LiN_3); das ^1H -NMR-Spektrum weist keine SiMe_3 -Signale auf.

Ergebnis: Die Hauptreaktion verläuft brutto nach folgender Gleichung:



Daneben führen wahrscheinlich folgende Reaktionen zu Tris(trimethylsilyl)hydroxylamin:



Versuch 33: Umsetzung von Lithium-bis(trimethylsilyl)hydroxylamid mit Hexachloräthan

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOLi}$ und C_2Cl_6 reagieren in THF nicht miteinander. Auch mehrstündiges Erhitzen am Rückfluß führt nicht zur Reaktion. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, daß die Ausgangssubstanz unverändert vorliegt. (i-TMS; 2,5 Hz; Tieffeld; Lsm: THF).

Versuch 34: Reaktion von Lithium-bis(trimethylsilyl)hydroxylamid mit Sulfurylchlorid - Darstellung von Bis(trimethylsilyl)hyponitrit

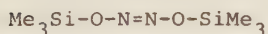
Umsatz: Zu einer Suspension von 1,78 g (9,75 mmol) $\text{LiON}(\text{SiMe}_3)_2$ in 25 ml Ether tropft man bei -78°C langsam 1,32 g (9,75 mmol) SO_2Cl_2 in 10 ml Ether; dabei färbt sich die Lösung intensiv gelb, Nach kurzem Nachrühren läßt man die Mischung warm werden; dabei entfärbt sie sich; es werden 3,43 mmol N_2 getöplert. Die Mischung

zeigt folgendes $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (i-TMS, Hz, Tieffeld)

Lsm: Ether	23,8	15,2	13,3	3,5
Flächenverh.	9	2	1	1
Zuordnung	Me_3SiCl	$(\text{Me}_3\text{SiON})_2$	-	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$
mmol	13,5	1,5	-	0,75

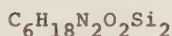
Aufarbeitung: Der Ether wird abgezogen und zur SO_2 -Bestimmung mit 100 ml 0,1 n Jodlösung geschüttelt. Danach wird mit 0,1 n Thiosulfat zurücktitriert: 26 ml Auslauf, d.h. es sind 7,4 mmol SO_2 entstanden. Nun werden die weiteren flüchtigen Bestandteile bei 1 Torr/RT entfernt und das rohe $(\text{Me}_3\text{SiON})_2$ in einen Fifi sublimiert. Es hinterbleibt ein farbloser Rückstand, welcher nicht näher untersucht wurde. (Er enthält die Substanz mit dem Signal bei 13,3 Hz). Umkristallisieren aus Pentan in der Kälte liefert das reine Bis(trimethylsilyl)hyponitrit. Ausbeute: 200 mg (0,95 mmol; 15% d.Th.)

Charakterisierung:



farblose Kristalle; Fp. 32°C
Kp. $35^\circ/\text{HV}$

Analysen



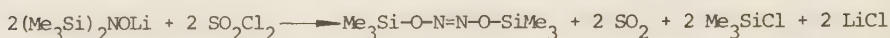
	C	H	N	Mol.-Gew.
ber.	34,92	8,79	13,57	206,4
gef.	34,92	9,30	13,52	206 (MS)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (i-TMS, Hz, Tieffeld)

Lsm: Benzol 9,8 Lsm: Ether 14,6

UV-Spektrum in Hexan: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 259 \text{ nm (1100)}$

Ergebnis: Bis(trimethylsilyl)hyponitrit entsteht nach folgender Reaktionsgleichung:



Versuch 35: Umsetzung von Benzolsulfonylazid mit Lithium-tris-(trimethylsilyl)hydrazid/Lithium-bis(trimethylsilyl)-Hydroxylamid

Zu einem Gemisch von 1,84 g (4,7 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$ und 0,86 g (4,7 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOLi}$ in 40 ml Ether tropft man bei -78°C 1,27 ml (9,4 mmol) PhSO_2N_3 in 10 ml Ether; die Mischung färbt sich grün $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2)$. Man rührt 2 Stunden bei -20°C ; unter Entfärbung der Lösung entwickelt sich Stickstoff.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: Ether	12,2	10,3	7,1	5,6	4,8	3,8-3,0
Flächenverh.	13	3	6	9	2	11
Zuordnung	$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$	$\text{Me}_3\text{SiON}(\text{SiMe}_3)_2$	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$	$\text{Me}_3\text{SiON}(\text{H})\text{SiMe}_3$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$
	$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$					

Man erkennt weder $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=N-O-SiMe}_3$ noch $\text{Me}_3\text{Si-O-N=N-O-SiMe}_3$.

Der Ansatz wurde nicht aufgearbeitet.

Versuch 36,37: Umsetzung von N,O-Bis(trimethylsilyl)hydroxylamin mit Grignardverbindungen, dann Trimethylchlorsilan

1) Zu 780 mg (4,4 mmol) $\text{Me}_3\text{SiON}(\text{H})\text{SiMe}_3$ in 10 ml Ether werden unter Eiskühlung 14 ml einer 0,315 m Lösung von PhMgBr in Ether

zugetropft (4,4 mmol). Man rührt eine Stunde; dabei fällt ein farbloser Niederschlag aus. Laut ^1H -NMR-Spektrum ist Benzol (436 Hz, Tieffeld gegen i-TMS in Ether) die einzige lösliche Verbindung, die in nennenswerter Menge entstanden ist.

Nach dem Abziehen alles Flüchtigen gibt man erneut 10 ml Ether auf den festen Rückstand, versetzt mit 1 ml (7,95 mmol) Me_3SiCl und rührt eine Stunde. Dabei löst sich der Festkörper auf und es entsteht ein neuer Niederschlag. Man filtriert und zieht das Lösungsmittel ab. Durch fraktionierende Kondensation erhält man bei RT/ÖV $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Me})\text{-SiMe}_2\text{-OSiMe}_3$ als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 790 mg (2,7 mmol; 61% d.Th.)

Charakterisierung von Trimethylsilylmethylamino-pentamethyldisiloxan:

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld): 38)

Lsm: Pentan 148 5,6 5,0 4,6

Flächenverh. 1 3 2 3

IR-Spektrum: 38) 1060 cm^{-1} (ν_{as} Si-O-Si)

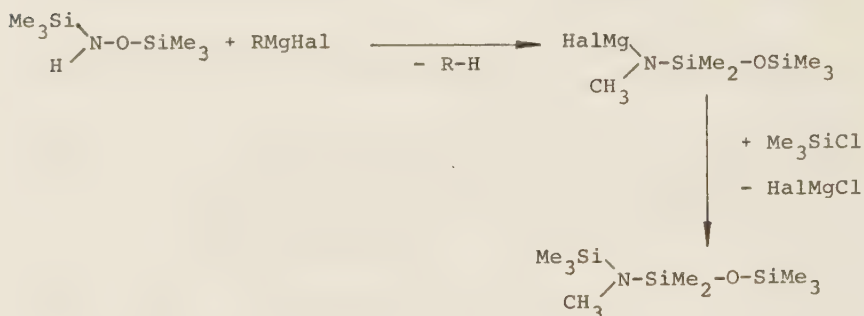
Massenspektrum:

m/e	59	73	86	133	146	147	160	221	234	249 (M^+)
rel.Int.	19	81	25	25	63	38	48	25	<u>100</u>	13

2) Ein entsprechender Versuch wurde mit MeMgJ durchgeführt. Er ergab nach analoger Versuchsdurchführung ebenfalls zu ca. 70% das Silylamino-disiloxan. (Identifizierung durch ^1H -NMR- und IR-Spektrum)

Ergebnis: Bis(trimethylsilyl)hydroxylamin lagert sich unter dem

Einfluß von Grignardverbindungen irreversibel um nach:



Versuch 38: Hochvakuumpyrolyse (VLPP) von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen

Aus einem Vorratsgefäß, durch ein Eisbad auf 0°C gehalten, wird (Me₃Si)₄N₄ durch eine 1,5 m lange Quarzglasschlange (Durchmesser 1 cm) über einen Ganzglaseinlaß ins Massenspektrometer geleitet. Die Ionenquelle zeigt dabei einen Druck von 2x10⁻⁶ Torr. Die Quarzglasschlange wird durch einen sie vollständig umgebenden Ofen geheizt, Temperaturmessung erfolgt mit einem Thermoelement. Bei verschiedenen Ofentemperaturen werden Massenspektren aufgenommen (Ionisierungsenergie 20 eV); die folgende Tabelle zeigt die relativen Intensitäten der wichtigsten Bruchstücke; die Werte sind in Abb. 10, S. 64 graphisch dargestellt.

Ofentemperatur (°C)	relative Intensität von m/e =							
	348	320	275	232	188	160	146	73
	M ⁺ (M-28) ⁺	(M-73) ⁺	Me ₂ Si=N-N(SiMe ₃) ₂ ⁺	(Me ₃ Si) ₂ N ₃ ⁺	(Me ₃ Si) ₂ N ⁺	Me ₃ Si=N(H)SiMe ₂ ⁺	Me ₃ Si	
25	27	5	-	68	20	-	6	75
170	22	4	2	62	16	2	13	70
200	20	4	3	54	14	3	23	65
260	18	4	10	45	10	44	54	87
295	14	3	54	35	8	42	73	82
350	12	3	65	26	6	36	79	75
400	9	3	79	21	5	33	79	69
450	7	3	84	15	4	28	77	55
510 ^{*)}	5	2	<u>100</u>	10	3	19	60	41

*) Das Pyrolysespektrum bei 510°C enthält außer den angegebenen Peaks noch Signale bei m/e (rel.Int.) = 290 (39), 175 (12), 132 (22).

Tab.13 Hochvakuumpyrolyse von (Me₃Si)₄N₄ (Mol.-Gew. 348)
(Angaben in %)

Ergebnis: Der Molekülpeak (m/e = 348) und die Signale der Elektro-
nenstoßbruchstücke (Me₃Si)₂N₂SiMe₂⁺ (m/e = 232) und
(Me₃Si)₂N₃⁺ (m/e = 188) werden erwartungsgemäß bei zunehmender
Temperatur kleiner. Das uncharakteristische Bruchstück (Me₃Si)⁺
(m/e = 73) entsteht zunächst etwas häufiger, seine relative
Intensität nimmt dann aber auch ab. Man erkennt hauptsächlich 3
Thermolysebruchstücke:

$\text{Me}_3\text{SiN(H)SiMe}_2^+$ ($m/e = 146$) ist bei weitem der höchste Peak im Spektrum von Hexamethyldisilazan³⁷⁾ (dieses ist bei höheren Drücken das einzige Thermolyseprodukt)

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^+$ ($m/e = 160$), Hexamethyldisilazyl-Radikale entstehen bei mittleren Temperaturen als Hauptprodukte der Thermolyse. Sie sind eventuell auch die Primärprodukte bei der Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$.

$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4^+$ ($m/e = 275$) entsteht durch homolytische Spaltung der Si - N - Bindung und ist bei hohen Temperaturen der dominierende Peak im Massenspektrum.

Versuch 39: Thermolyse von Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazen

a) Produkte der Thermolyse

Man läßt 805 mg (2,9 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OSiMe}_3$ in 5 ml Benzol bei RT zerfallen. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch erkennt man: nach 24 Stunden ist etwa die Hälfte der Substanz thermolysiert, nach 6 Tagen ist von ihr kein Signal mehr zu erkennen. Dafür zeigt die klare Lösung folgendes $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: Benzol	6,8	-1,3
Flächenverh.	2	1
Zuordnung	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$	Me_3SiN_3

Die Substanzen werden durch ihre Flüchtigkeit und durch ihre chemischen Verschiebungen in verschiedenen Lösungsmitteln identifiziert. Es gibt keinen schwerflüchtigen Rückstand.

Ergebnis: Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazen zerfällt nach



b) Kinetik des Zerfalls

0,41 g frisch umkristallisiertes $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OSiMe}_3$ werden in 2,5 ml Benzol aufgenommen (0,6 molare Lösung), die Lösung wird auf 3 NMR-Röhrchen verteilt und diese abgeschmolzen. Man thermolysiert direkt im NMR-Gerät und nimmt in bestimmten Zeitintervallen im 100 Hz-Bereich Integrale auf.

Tabelle 14 enthält unter c_0 die Summe dieser SiMe_3 - Integrale als Startwert und Bezugswert für jede Integration. c ist das Integral von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OSiMe}_3$. Unter k_1 ist die an jedem Punkt berechnete Geschwindigkeitskonstante aufgeführt.

Die Werte von Tab.14 sind in Abb.11 , S.65 graphisch dargestellt.

Die Reaktion ist außerordentlich leicht durch Katalyse zu beeinflussen. Vor allem Säuren (vom Brönsted- und Lewis-Typ), also auch Spuren von Feuchtigkeit, bewirken einen rascheren Zerfall. (Siehe auch Versuch 51)

Es wird ein großer Lösungsmittelleffekt gefunden. Hier die Halbwertszeiten in verschiedenen Lösungsmitteln steigender Polarität (Dielektrizitätskonstante) bei 50°C:

Lösungsmittel	Halbwertszeit
Pentan	15 Stunden
Benzol	4,5 Stunden
THF	2 Stunden
Dichlormethan	1 Stunden

Bei hohen Konzentrationen (> 1-molar) zerfällt die Substanz eben-

Tab. 14 : Zerfallskinetik von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OSiMe}_3$

Zeit(min)	c_o/c	$\ln \frac{c_o}{c}$	$k_1 (\text{min}^{-1})$ $\times 10^{-3}$	Zeit(min)	c_o/c	$\ln \frac{c_o}{c}$	$k_1 (\text{min}^{-1})$ $\times 10^{-3}$
<u>57°C</u>							
27	15,5/13,9	0,109	3,99	65	19,6/10,4	0,634	9,75
39	16,1/13,9	0,147	3,80	70	19,6/ 9,9	0,683	9,76
45	19,9/16,7	0,175	3,93	75	18,8/ 9,1	0,726	9,67
55	20,1/16,6	0,191	3,48	80	18,9/ 8,8	0,764	9,56
69	20,1/16,0	0,228	3,31	85	18,8/ 8,3	0,818	9,62
76	20,1/15,6	0,253	3,33	90	19,6/ 8,3	0,859	9,55
83	19,9/15,2	0,269	3,25	100	19,7/ 7,9	0,914	9,14
90	20,1/15,0	0,293	3,25	105	19,2/ 7,3	0,967	9,21
100	19,7/14,3	0,320	3,21	115	19,2/ 6,6	1,068	9,29
110	20,2/14,1	0,360	3,27	120	19,0/ 6,3	1,104	9,20
120	20,0/13,5	0,393	3,28	<u>77°C</u>			
132	20,0/13,1	0,423	3,21				
145	19,5/12,3	0,461	3,18	13,5	17,6/14,3	0,208	15,4
155	19,8/12,0	0,501	3,23	17,5	18,7/13,6	0,318	18,3
165	19,6/11,4	0,542	3,28	20	17,0/10,5	0,482	24,1
175	19,2/10,7	0,585	3,34	23	18,5/11,6	0,467	20,3
185	19,8/10,7	0,615	3,33	26	18,8/11,3	0,509	19,6
195	19,4/10,2	0,643	3,30	29	19,2/10,6	0,594	20,5
211	15,7/ 8,0	0,674	3,19	33	19,3/10,0	0,658	19,9
				36	19,4/ 9,5	0,714	19,8
				41	18,7/ 8,0	0,849	20,7
<u>67°C</u>							
20	19,1/15,2	0,228	11,4	45	18,3/ 7,4	0,905	20,1
27	19,3/13,9	0,328	12,1	49	19,0/ 6,8	1,027	20,9
30	19,1/13,5	0,347	11,5	53	18,9/ 6,1	1,131	21,3
35	19,1/12,8	0,400	11,4	57	19,2/ 5,5	1,250	21,9
40	18,9/11,9	0,463	11,5	61	18,8/ 5,1	1,305	21,4
45	18,6/11,4	0,489	10,6	65	18,7/ 4,9	1,339	20,6
52	19,9/11,3	0,566	10,9	69	18,9/ 4,8	1,371	19,9
55	19,9/11,2	0,575	10,4	73	18,7/ 4,0	1,542	21,1
60	20,0/10,9	0,607	10,1				

Als Mittelwerte ergeben sich:

bei 57°C: $\sum k_1/19 = 3,36 \times 10^{-3} \text{min}^{-1} = 5,6 \times 10^{-5} \text{sec}^{-1}$; $T_{1/2} = 206 \text{ min}$
 bei 67°C: $\sum k_1/19 = 10,26 \times 10^{-3} \text{min}^{-1} = 1,7 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$; $T_{1/2} = 67,5 \text{ min}$
 bei 77°C: $\sum k_1/17 = 2,035 \times 10^{-2} \text{min}^{-1} = 3,4 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$; $T_{1/2} = 34,1 \text{ min}$

falls merklich rascher. ("Reaktionsordnung" >1). In Reinsubstanz zerfällt die erste Hälfte bei RT in weniger als 12 Stunden.

Ergebnis: Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazen zerfällt in nicht zu konzentrierter Lösung nach 1.Ordnung. Der Lösungsmittelleffekt weist auf einen polaren Übergangszustand hin.

c) Aktivierungsparameter

In Abb.12 auf S. 66 ist $\ln k_1 = f(1/T)$ (Arrheniusgerade) dargestellt; die berechnete Ausgleichsgerade hat die Gleichung

$$\ln k_1 = 20,02 - 9,792 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T}$$

Aus dem Koeffizientenvergleich mit

$$k_1 = \frac{kT}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

bzw.
$$\ln k_1 = \ln \frac{kT}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

folgen (für $T = 340^\circ\text{K}$):

$$E_a = 19,5 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -19 \text{ eu}$$

und mit $\Delta H^\ddagger = E_a - RT$ und $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$

$$\Delta H^\ddagger = 18,8 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^\ddagger = 25,3 \text{ kcal/mol}$$

Versuche 40: Hydrolyse von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen
mit Trifluoressigsäure/Methylenchlorid

a) Säure $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ -Verhältnis < 2

Zu einer abgewogenen Menge $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ (ca. 2 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -78°C eine bestimmte Menge einer Maßlösung von CF_3COOH in CH_2Cl_2 (0,84 n) und läßt langsam auf-tauen. Die relativen Ausbeuten der einzelnen Tetrazene werden durch ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt.

In CH_2Cl_2 liegen die Signale der entstehenden Tetrazene und des Ausgangstetrazens sehr nahe beieinander; hier die chem. Verschiebungen (i-TMS, Hz, Tieffeld) der reinen Substanzen:

Lsm: CH_2Cl_2	12,1	12,0(1); 11,4(2)	11,0	11,8
Zuordnung	$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$	s- $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$	as- $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$

Die Signale werden in der Regel nicht oder für eine Mengenbestimmung nur ungenügend aufgelöst. Deswegen kondensiert man das CH_2Cl_2 (und $\text{CF}_3\text{COOSiMe}_3$) ab und nimmt den Rückstand in Benzol auf; hier liegen die Signale weit genug voneinander entfernt, um im 50 Hz - Bereich die Flächenverhältnisse durch Integration oder Ausmessen zu ergeben. Die chem. Verschiebungen (i-TMS, Hz, Tieffeld) der einzelnen Tetrazene in Benzol³²⁾:

Lsm: Benzol	16,3	18,7(2); 6,8(1)	8,5	16,0
Zuordnung	$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$	s- $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$	as- $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$

Die so erhaltenen Flächenverhältnisse sind in Tab.15 enthalten.

Daneben sind die Mengen der jeweiligen Produkte aufgeführt in % bezogen auf die eingesetzte Menge $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4 = 100\%$.

Molverhältnis $\text{CF}_3\text{COOH} / (\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$	$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$		$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$		$s-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$	
	Flächen- verh.	Menge (%)	Flächen- verh.	Menge (%)	Flächen- verh.	Menge (%)
1 : 4	11,0	76,5	1,5	20,0	0,3	3,5
2 : 4	14,5	60,5	3,4	28,5	1,3	11,0
3 : 4	9,5	44,0	3,7	34,0	2,4	22,0
4 : 4	7,3	31,0	10,0	43,5	6,0	25,5
5 : 4	10,0	27,5	6,3	37,0	6,1	36,0
6 : 4	3,4	11,0	5,0	31,5	9,0	57,5
7,2 : 4	2,1	3,5	5,5	19,5	21,5	77,0
8 : 4	0,4	2,0	3,0	15,0	16,6	83,0

Tab. 15 : Protolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ (Molverhältnis > 2)

Die Produktverteilung bei der Hydrolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ in Abhängigkeit von der Säurezugabe ist in Abb.13, S.71 graphisch dargestellt.

Für ein Molverhältnis $> 8 : 4$ können Hydrolyseansätze nicht mehr in der beschriebenen Weise aufgearbeitet werden:

1. Es entstehen zunehmend thermolabile Produkte: $(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}_4\text{H}_3$, N_4H_4 , Me_3SiNH_2
2. Der Wechsel des Lösungsmittels ist wegen der Flüchtigkeit von Me_3SiN_3 und Me_3SiNH_2 nicht ohne Verluste möglich.
3. Es entsteht ein Niederschlag (laut IR-Spektrum NH_4^+ , N_3^- , CF_3COO^-) und eine kleine Menge Stickstoff.

Beispiel: Bei einem Molverhältnis 12 : 4 ergibt sich nach dem Zutropfen der Trifluoressigsäure bei -78°C eine Trübung.

Läßt man den Ansatz langsam warm werden, so fällt ab -20°C ein Niederschlag aus, es erfolgt eine leichte Gasentwicklung. Nach kurzer Zeit bei RT ergibt sich das folgende

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: CH_2Cl_2	24,3	15.8	11,8-10,5	3,6
Flächenverh.	10	2	3	1,5
Zuordnung	$\text{CF}_3\text{COOSiMe}_3$	Me_3SiN_3	silylierte Tetrazene	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$
mmol/100mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4^*)$	242	48	36	18

*) unter der Annahme, daß keine Me_3Si -Verbindung ausgefällt wurde.

Im Verlauf von Tagen nimmt die Menge an Tetrazenen weiter ab, dafür entsteht Trimethylsilylazid und Bis(trimethylsilyl)amin. (Diese Beobachtung macht man auch bei Zugabe von weniger Säure zu Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen.)

b) Säure/ $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ -Verhältnis > 2

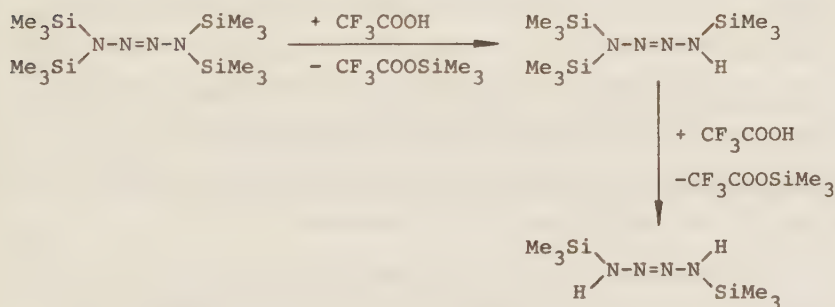
Zu einer abgewogenen Menge $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ (ca. 2 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -78°C die 2,5-fache, 3-fache, 3,5-fache Molmenge CF_3COOH in CH_2Cl_2 und rührt 2 Stunden bei -78°C . Dann tropft man die der Säure entsprechende Molmenge an $\text{Me}_3\text{GeNEt}_2$ in CH_2Cl_2 zu und läßt langsam auf Raumtemperatur kommen. Nach dem Abziehen aller flüchtigen Verbindungen nimmt man in 5 ml Benzol auf und fügt 2.0 mmol Toluol als Standard für die ^1H -NMR-Integration zu. Die Auswertung der ^1H -NMR-Spektren ergibt folgendes Resultat:

Molverhältnis			Entstandene Menge			
$\text{CF}_3\text{COOH} / (\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$			$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$	$\text{Me}_3\text{SiN}_4\text{H}_3$	N_4H_4
10	:	4	2%	59%	27%	12%
12	:	4	-	23%	53%	24%
14	:	4	-	4%	42%	54%

Tab. 16 : Protolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ (Molverhältnis > 2)

Die Werte aus Tab. 16 sind ebenfalls graphisch in Abb. 13 S. 71 dargestellt.

Ergebnis: Die Protolyse von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan bei -78°C verläuft über die isolierbaren Zwischenstufen Tris(trimethylsilyl)tetrazen und s-Bis(trimethylsilyl)tetrazen; as-Bis(trimethylsilyl)tetrazen wird nicht gefunden:



Durch Gernylierung läßt sich zeigen, daß auch Mono(trimethylsilyl)tetrazen auftritt. Dieses zersetzt sich möglicherweise nach:



Versuch 41: Präparativer Ansatz zur Darstellung von sym-Bis-(trimethylsilyl)tetrazen bzw. Tris(trimethylsilyl)-tetrazen

a) Um Bis(trimethylsilyl)tetrazen darzustellen, tropft man zu 8,5 g (24,4 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ in 50 ml CH_2Cl_2 bei -78°C 55,5 ml einer 0,84 n Lösung von CF_3COOH in CH_2Cl_2 (46,5 mmol). Während zwei Stunden Rühren läßt man die Mischung auf RT kommen. Man zieht das Lösungsmittel und $\text{CF}_3\text{COOSiMe}_3$ ab (RT/15 Torr) und destilliert das $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$ bei $50^\circ/2$ Torr in einen Fifi. Umkristallisieren aus Pentan in der Kälte liefert das reine Bis-(trimethylsilyl)tetrazen. Ausbeute: 3,6 g (17,5 mmol; 72% d.Th.)

b) Bei der Darstellung von Tris(trimethylsilyl)tetrazen verfährt man analog. Zu 12,3 g (35,3 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ in 50 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -78°C 42,8 ml einer 0,84 n Lösung von CF_3COOH in CH_2Cl_2 (36 mmol) und läßt die Mischung langsam unter Rühren auf RT kommen.

Nach dem Abziehen von Lösungsmittel und $\text{CF}_3\text{COOSiMe}_3$ destilliert man in einer Mikrobrücke bei $50^\circ/2$ Torr den Vorlauf von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$ (etwa 1/4 der Menge) und schließlich bei $63^\circ/0,5$ Torr das reine Tris(trimethylsilyl)tetrazen.

Ausbeute: 3,5 g (12,7 mmol; 36% d.Th.)

Im Rückstand bleibt ca. 1/4 des eingesetzten $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ und kann durch Umkristallisieren fast quantitativ zurückgewonnen werden. Auch $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$ wird in der Regel kein "wertloses" Nebenprodukt sein, so daß die Verluste an Tetrazen unter 10% bleiben.

Versuch 42: Protolyse von as-Bis(trimethylsilyl)tetrazen
mit Trifluoressigsäure

Zu 590 mg (2,9 mmol) as-(Me₃Si)₂N₄H₂, bereitet nach⁸³⁾ durch Methanolyse von (Me₃Si)₃N₄H, gelöst in 10 ml CH₂Cl₂, tropft man bei -78°C langsam 3,45 ml einer 0,84 n Lösung von CF₃COOH in CH₂Cl₂ (2,9 mmol); dabei trübt sich die Mischung. Eine in der Kälte abgefüllte Probe zeigt bei -60°C das folgende

¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

LM: CH ₂ Cl ₂	22,3	11,5	10,8
Flächenverh.	2	1	1
Zuordnung	CF ₃ COOSiMe ₃	as-(Me ₃ Si) ₂ N ₄ H ₂	s-(Me ₃ Si) ₂ N ₄ H ₂

Beim Auftauen der Probe auf Raumtemperatur fällt ein Niederschlag aus. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, daß zusätzlich Me₃SiN₃ und etwas (Me₃Si)₂NH entstanden sind.

Der Ansatz wird in der Kälte aufgearbeitet. Bei -35°C werden CH₂Cl₂ und CF₃COOSiMe₃ abgezogen. Bei -25° bis -15° sublimiert ein weißer Feststoff in eine gekühlte Falle. Das Massenspektrum zeigt, daß es sich dabei um ein Gemisch von (Me₃Si)₂N₄H₂ und N₄H₄ handelt; (Me₃Si)₂N₄H₃ kann nur in Spuren nachgewiesen werden.

Achtung: Läßt man dieses Gemisch zu rasch warm werden, so kann es explodieren!

Ergebnis: Durch Protolyse von as-Bis(trimethylsilyl)tetrazen mit Trifluoressigsäure bei -78°C in Methylenchlorid konnte Mono-(trimethylsilyl)tetrazen nicht dargestellt werden. Es entsteht ein Gemisch von s-Bis(trimethylsilyl)tetrazen und Tetrazen bzw. dessen teilweise silylierte Thermolyseprodukte.

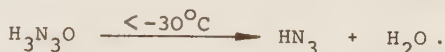
Versuch 43: Hydrolyse von Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazen
mit Trifluoressigsäure

Ansatz: Zu 180 mg (0,65 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OSiMe}_3$ in 10 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -78°C 2,3 ml einer 0,84 n Lösung von CF_3COOH in CH_2Cl_2 (1,95 mmol); dabei trübt sich die Mischung.

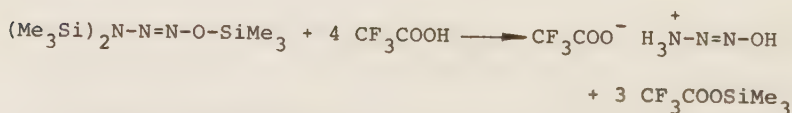
Aufarbeitung: Man zieht alles Flüchtige bei -30°C ab (8 Stunden am Hochvakuum). Dabei gehen $\text{CF}_3\text{COOSiMe}_3$ (1,2 mmol), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ (0,3 mmol) und Me_3SiN_3 (0,1 mmol) über.

Der verbleibende feste, farblose Rückstand wird am Massenspektrometer aufgearbeitet. Bei langsamem Auftauen kondensiert nach den letzten Spuren $\text{CF}_3\text{COOSiMe}_3$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ eine größere Menge CF_3COOH und ab -20°C H_2O und HN_3 . Ein Peak bei $m/e = 61$ ($\text{H}_3\text{N}_3\text{O}$) tritt nicht in nennenswertem Maß auf.

Ergebnis: Hydroxytriazen läßt sich in der angegebenen Weise nicht isolieren, sondern zerfällt gemäß



Offenbar bildet sich ein Salz, eventuell mit einer tautomeren (basischeren) Form des Hydroxytriazens, z.B. mit Nitroso-hydrazin oder Triazenoxid:



Diese Verbindung könnte CF_3COOH abgeben und in einem engen Temperaturbereich stabil sein, dann aber zerfallen gemäß:



Versuch 44: Hydrolyse von Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin
mit Trifluoressigsäure

Zu 1,6 g (5 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$ in 25 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -78°C 11,9 ml einer 0,84 n Lösung von CF_3COOH in CH_2Cl_2 (10 mmol). Bereits nach einigen Tropfen trübt sich die Mischung; es fällt ein voluminöser Niederschlag aus, nach dem IR-Spektrum das Trifluoressigsäuresalz von teilweise silyliertem Hydrazin.

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: CH_2Cl_2	21,3	10,8	4,0
Flächenverh.	4,5	6,0	0,5
Zuordnung	$\text{CF}_3\text{COOSiMe}_3$	$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$	s- $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$

Ergebnis: Die Hydrolyse von Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin mit Trifluoressigsäure in Methylenchlorid erfolgt bereits bei -78°C . Als Zwischenstufe tritt nur wenig s-Bis(trimethylsilyl)-hydrazin auf.

Die Salzbildung kann so gedeutet werden, daß in dem System Hydrazin/Trifluoressigsäuresilylester das Gleichgewicht auf der Seite des silylierten Stickstoffwasserstoffs steht:



Versuch 45: Hydrolyse von Bis(trimethylsilyl)sulfoxylat mit Trifluoressigsäure

Ansatz: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SO}_2$ wird nach⁸⁰⁾ dargestellt aus 83 mg (1,3 mmol) SO_2 und 1,3 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$. Man zieht das Lösungsmittel bei -70°C ab und nimmt bei -78°C in 10 ml CH_2Cl_2 auf. Dann tropft man langsam bei -78°C 1,5 ml einer 0,84 n Lösung von CF_3COOH in CH_2Cl_2 zu (1,26 mmol).

Aufarbeitung: Man zieht im Hochvakuum bis -35°C alles Flüchtige ab und erhält vom Kondensat folgendes

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

LM: CH_2Cl_2	22,4	3,8
Flächenverh.	12	1
Zuordnung	$\text{CF}_3\text{COOSiMe}_3$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$
Menge (mmol) *	2,3	0,2

* Durch Integration gegen zugesetztes Toluol

Der nunmehr farblose, feste Rückstand wird am Massenspektrometer (Ganzglaseinlaß) aufgearbeitet.

Eine Vorfraktion enthält noch viel CF_3COOH (Massenspektrum S.238) und etwas $\text{CF}_3\text{COOSiMe}_3$ (Massenspektrum S.238) und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ ³⁷⁾. Bei -30°C kondensiert der Hauptteil der Mischung, welcher folgendes Massenspektrum zeigt (70 eV):

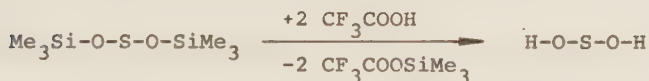
m/e	rel.Int.	Zuordnung
17	8	HO
18	27	H_2O
(31	14	CF)
32	31	S

Fortsetzung:

m/e	rel.Int.	Zuordnung
33	33	HS
34	35	H ₂ S
(45	68	COOH)
48	27	SO
(50	26	CF ₂
(51	45	HCF ₂)
64	<u>100</u>	SO ₂ /S ₂
65	66	HSO ₂
66	51	H ₂ SO ₂
(69	50	CF ₃)
96	20	S ₂ O ₂ /SO ₄
97	18	HS ₂ O ₂ /HSO ₄
98	88	H ₂ S ₂ O ₂ /H ₂ SO ₄
130	30	H ₃ S ₃ O ₂ /H ₂ S ₂ O ₄

(in Klammern die Bruchstücke aus der Trifluoressigsäure)

Ergebnis: In dem kondensierenden Gemisch ist Sulfoxylsäure vorhanden, welche gebildet wurde nach:



Sie konnte aber nicht rein erhalten werden, sondern im Gemisch mit Disproportionierungsprodukten und Trifluoressigsäure.

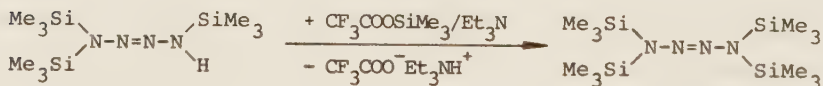
Versuch 46: Silylierung mit Trifluoressigsäure-trimethylsilylester

124 mg (0,45 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$ in 1 ml CH_2Cl_2 werden im ^1H -NMR-Rohr mit 260 mg (1,4 mmol) $\text{CF}_3\text{COOSiMe}_3$ und einigen Tropfen Et_3N versetzt. Die Mischung trübt sich, nach 1 Tag bei RT ist ein kristalliner Niederschlag entstanden. CH_2Cl_2 und $\text{CF}_3\text{COOSiMe}_3$ -Überschuß werden abgezogen, der Rückstand in Benzol aufgenommen.

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: Benzol	17,2	6,3	15,8
Flächenverh.	4	2	5
Zuordnung	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3$		$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$

Ergebnis: Trifluoressigsäure-trimethylsilylester ist als starkes Silylierungsmittel in der Lage, Tetrazen bis zur Stufe von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen zu silylieren:



Die Silylierung bis zur Stufe von Tris(trimethylsilyl)-tetrazen gelingt beispielsweise auch mit Me_3SiCl .

Versuch 47: Reaktion von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen mit Aluminiumchlorid

Ansatz: 3,02 g (8,6 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ in 30 ml CH_2Cl_2 und 1,17 g (8,6 mmol) AlCl_3 in 20 ml CH_2Cl_2 werden bei -78°C im Gabelstück vereinigt und während 2-stündigem Rühren auf RT aufgetaut. Es entsteht kein Stickstoff. Im wesentlichen zeigt das

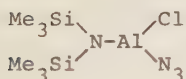
¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld) folgende Signale:

Lsm: CH ₂ Cl ₂	34,4	25,6	13,9
Flächenverh.	1	7	8
Zuordnung	(?)	Me ₃ SiCl	(Me ₃ Si) ₂ NAlClN ₃

Aufarbeitung: Die flüchtigen Anteile der Reaktionsmischung werden abkondensiert, Me₃SiCl wird an der Flüchtigkeit und der chem. Verschiebung in anderen Lösungsmitteln erkannt.

Der HV-Rückstand (hellbraunes Öl) wird mehrmals aus CH₂Cl₂ in der Kälte umkristallisiert, bis man eine Substanz mit einem scharfen ¹H-NMR-Signal erhält. Ausbeute: 1,8 g (6,7 mmol; 75%)

Charakterisierung:



Bis(trimethylsilyl)amino-aluminiumazid-chlorid

farblose Kristalle, Fp. 87°C

Analysen: C₆H₁₈N₄AlClSi₂

	C	H	N
ber.	27,21	6,85	21,25
gef.	24,63	6,30	20,51

Azid, cerimetrisch:

Die Substanz wird im geschlossenen, evakuierten System mit schwach essigsaurem Cer(IV) sulfat versetzt und der entstandene Stickstoff getöplert.

Einwaage: 132 mg (0,498 mmol); N₂: 0,72 mmol (Theorie 0,747 mmol)

¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Tieffeld):

Lsm: CH₂Cl₂ 14 Hz Lsm: Benzol 9,5 Hz

IR-Spektrum von (Me₃Si)₂NAlN₃Cl (Nujol-Film):

2185 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$; 1270 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$; 935 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{Si}_2\text{N})$

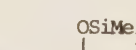
Ergebnis: Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen reagiert mit Aluminiumchlorid nach



Versuch 48: Reaktion von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen mit Benzolsulfonylisocyanat

Umsatz: 2,56 g (14,2 mmol) PhSO_2NCO , dargestellt nach¹⁷¹⁾, und 4,95 g (14,2 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ in 30 ml Ether werden im Gabelstück vereinigt und bei RT zwei Stunden gerührt. Es entstehen 0,3 mmol N_2 (2%). Im wesentlichen erkennt man folgende Signale im

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

LM: Ether	33,4	30,5	28,0	24,3	21,5	18,6	14,5	13,6	12,6
Flächenverh.	2,8	6,2	3,1	6,2	2,2	21,3	8,5	3,5	5,0
Zuordnung					- PhSO ₂ N(SiMe ₃) ₂ - - (Me ₃ Si) ₄ N ₄				
Menge (mmol)*	8,5				-	9,9	-	-	1,1

* Durch Integration gegen zugesetzten Standard

Aufarbeitung: Man zieht die flüchtigen Anteile der Reaktionsmischung ab und identifiziert Me_3SiN_3 (2,5 mmol) mit $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei 14,5 Hz (i-TMS, Ether, Tieffeld). Dann sublimiert man von dem breiigen Rückstand bei 40°C/ÖV etwa 1/3 in einen Fifi. Umkristallisieren aus Pentan in der Kälte liefert Bis(trimethylsilyl)-hydroxytetrazol. Eine Zwischenfraktion der Sublimation (ein Viertel der Gesamtmenge) wird verworfen. Dann sublimiert man

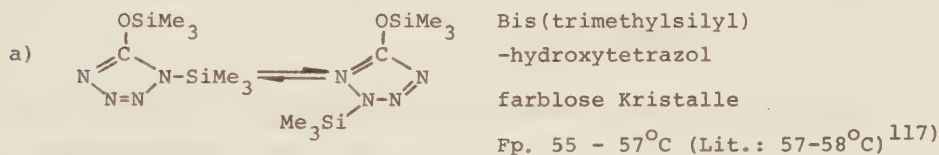
bei 60°/HV den Großteil der verbliebenen Substanz. Durch Umkristallisieren aus Ether bei -78°C isoliert man aus dem Sublimat Bis(trimethylsilyl)benzolsulfonamid. Im Rückstand bleibt hauptsächlich eine Substanz mit folgendem

¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

LM: Ether	465 (M)	450 (M)	14,2	13,1
Flächenverh.	2	3	9	9

Die Substanz wurde nicht identifiziert.

Charakterisierung der beiden Hauptprodukte:



¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld)

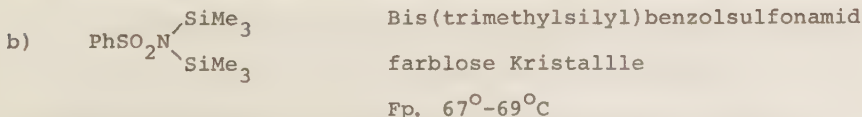
LM: Benzol	21,4	18,9	16,1	13,3
Flächenverh.	1	2	1	2

Gemäß obenstehender Tautomerie (2:1-Gemisch der Tautomeren)

zeigt es vier Signale, die sich paarweise wie 1 : 1 verhalten.

Die Substanz zersetzt sich bei 160°C in Me₃SiNCO und Me₃SiN₃.

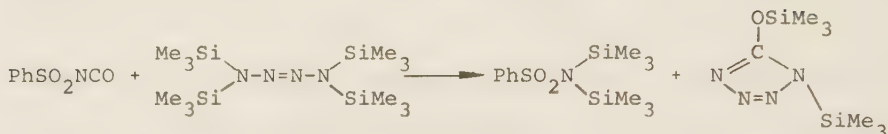
Auf eine Verbesserung der N-Analyse (gef. 21,22%, ber. 24,25%) wurde verzichtet. Statt dessen wurde die Verbindung hydrolysiert zu 5-Hydroxy-tetrazol, Fp. 248-251°C (Lit.: 254°C) und dessen IR-Spektrum mit dem katalogisierten verglichen.



¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld)

LM: Ether 466 (M) 447 (M) 18,6
 Flächenverh. 2 3 18
 Analyse N: 4,74 % (ber.: 4,69 %)

Ergebnis: Zu 60% läuft folgende Reaktion ab:



Versuch 49: Reaktion von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen mit Nitrosylchlorid

Ansatz: Auf 6,89 g (19,7 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ in 50 ml Ether in einem Bombenrohr werden 1,29 g (19,7 mmol) NOCl aufkondensiert. Beim Auftauen des abgeschmolzenen Bombenrohrs erfolgt bei -30°C eine starke Gasentwicklung, und die vorher braune Lösung entfärbt sich. Außerdem entsteht eine kleine Menge eines blaßgelben Niederschlags.

Aufarbeitung: Nach einiger Zeit bei RT wird das Bombenrohr geöffnet; es werden 19,1 mmol (97,2%) Gas getöplert.

¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld) der Mischung:

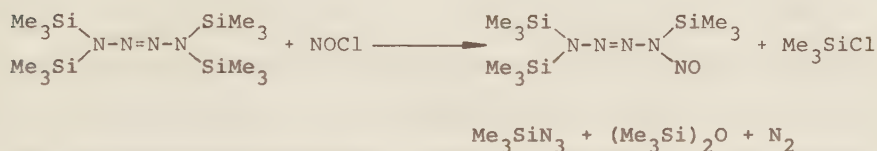
LM: Ether	24,0	15,8	14,5	12,6	3,6
Flächenverh.	9,2	1,3	3,6	9,4	13,0
Zuordnung	Me_3SiCl	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{O}_2$	Me_3SiN_3	$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$
Menge (mmol) *	19,8	1,4	7,8	5,1	14,0

* berechnet aus dem Flächenverhältnis (Division durch die Zahl der äquivalenten SiMe_3 -Gruppen)

Die Substanzen wurden durch fraktionierende Kondensation und

Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln identifiziert. Die Substanz mit dem ^1H -NMR-Signal bei 15,8 Hz kondensiert mit dem $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ bei $50^\circ/\text{HV}$ und konnte von diesem nicht getrennt werden (Vermutlich handelt es sich dabei um $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{O}_2$).

Ergebnis: Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen reagiert mit Nitrosylchlorid nach



Das entstehende Trimethylsilylazid wird zum Teil abgefangen vom Nitrosylchlorid:



Durch diese beiden Reaktionen wird die Verteilung der Produkte erklärt, wenn 70% des NOCl nach der 1.Gleichung abreagieren.

Versuch 50: Reaktion von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure

Ansatz: Eine Lösung von 3,15 g (9,0 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ in 15 ml CH_2Cl_2 und eine Suspension von 1,02 g (9,0 mmol) H_3NSO_4 in 15 ml CH_2Cl_2 werden bei -78°C im Gabelstück vereinigt und langsam aufgetaut. Bei ca. 0°C setzt eine erkennbare Reaktion ein: Die Hydroxylamin-O-Sulfonsäure löst sich unter Gasentwicklung auf, die Lösung trübt sich.

Aufarbeitung: Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur werden

5,17 mmol (57,5%) N_2 getöplert. Zur Aufnahme des 1H -NMR-Spektrums wird der Reaktionsmischung Benzol zugesetzt, um signifikantere Verschiebungen zu erhalten; dann erhält man folgendes

1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: CH_2Cl_2 /Benzol	12,3	8,3	5,1	-1,0
Flächenverh.	9,8	7,4	5,4	2,0
Menge (mmol)	7,2	5,4	3,9	2,9
Zuordnung	$(Me_3Si)_2SO_4$	s- $(Me_3Si)_2N_4H_2$	$(Me_3Si)_2NH$	Me_3SiN_3

Die Substanzen wurden durch fraktionierende Kondensation grob aufgetrennt und durch ihre 1H -NMR-Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln identifiziert. Der entstandene Niederschlag wurde nicht näher untersucht. Aus der Bilanz von Sulfat (es fehlen 1,8 mmol) und von Stickstoff (es fehlen 5,6 mmol) kann man schließen, daß es sich um ein Gemisch von Ammonium-, Hydrazinium- und eventuell Triazanium-sulfaten handelt.

Ergebnis: Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen und Hydroxylamin-O-sulfonsäure reagieren im Molverhältnis 1 : 1 miteinander. Durch komplizierte Hydrolyse-, elektrophile Aminierungs-, und Stickstoffkettenabbau-Reaktionen entstehen (teilweise silylierte) Stickstoffwasserstoffverbindungen mit vier-, drei- und zweigliedriger Kette und Amine sowie molekularer Stickstoff.

Versuch 51: Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazen mit Aluminiumsilanolat

710 mg (2,5 mmol) $(Me_3Si)_2N_3OSiMe_3$ in 15 ml Toluol werden vereinigt mit 680 mg (2,5 mmol) $[Al(OSiMe_3)_3]_2$ in 10 ml Toluol.

$[\text{Al}(\text{OSiMe}_3)_3]_2$ wurde nach¹⁷⁵⁾ dargestellt und zeigt im

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld)

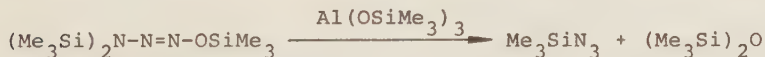
Lsm: Toluol	12,8	17,4
Flächenverh.	2	1

gemäß dem Vorliegen von dimeren Molekülen $\text{Al}_2(\text{OSiMe}_3)_6$ zwei Signale.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Mischung zeigt das unveränderte Vorliegen der Ausgangsverbindungen. Nach einer Stunde bei RT ist die Hälfte des Triazens zerfallen (Halbwertszeit der einen Verbindung ca. 14 Stunden), nach einem Tag liegen nur mehr Me_3SiN_3 und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ vor. $\text{Al}(\text{OSiMe}_3)_3$ zeigt jetzt bei 14 Hz ein breites, unsymmetrisches Signal*.

Nach dem Abziehen der Thermolyseprodukte bleibt reines $\text{Al}(\text{OSiMe}_3)_3$ zurück und zeigt jetzt wieder das ursprüngliche ^1H -NMR-Spektrum. Ein entsprechender Versuch mit dem gleichen Ergebnis wurde in THF durchgeführt.

Ergebnis: Aluminiumsilanolat katalysiert die Zerfallsreaktion:



Eine Zwischenstufe der Reaktion wurde nicht aufgefunden.

*) Dieses Zusammenwandern der Signale tritt auch auf, wenn andere Verunreinigungen vorhanden sind, welche eine Si-Wanderung katalysieren können.

Versuch 52: Umsetzung von Pentamethyltetrazenium-jodid
mit Kalium-bis(trimethylsilyl)amid

Pentamethyltetrazenium-jodid wurde bereitet durch Vereinigen von 0,47 g (6,5 mmol) Tetramethyltetrazen und 1,3 g (9,1 mmol) Methyljodid bei 0°C ohne Lösungsmittel. Nach einstündigem Rühren bei 0°C entfernt man im Hochvakuum bei Raumtemperatur alle flüchtigen Bestandteile und isoliert so $\text{Me}_5\text{N}_4\text{J}$ als farblose Kristalle vom Fp. 64-65°C, Zers. (rasches Erhitzen).

Ausbeute: 1,33 g (5,2 mmol; 80% d.Th.)

Ansatz: 1,3 g (5,1 mmol) $\text{Me}_5\text{N}_4\text{J}$ suspendiert in 10 ml THF und 1,0 g (5,1 mmol) $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ gelöst in 10 ml THF werden bei -78°C im Gabelstück vereinigt. Bei langsamem Auftauen entwickelt sich bei ca. -10°C Stickstoff, die Lösung färbt sich leicht orangebraun.

Aufarbeitung: Der Stickstoff wird zu 4,66 mmol (91,4%) getöplert. Das ^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Tieffeld) zeigt im Me_3Si -Bereich nur ein einziges Signal

Lsm: THF 2,4 Hz

Zuordnung $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$

Die außerdem entstehenden Methylverbindungen wurden nicht untersucht (3 Signale im ^1H -NMR-Spektrum). Bei einer Verbindung, flüchtiger als THF, dürfte es sich um Trimethylamin handeln. (124 Hz, Tieffeld gegen TMS in Benzol). Eine etwas weniger flüchtige sollte Tetramethylhydrazin sein (127 Hz, Tieffeld gegen i-TMS in THF).

$\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ wird durch fraktionierende Kondensation isoliert und durch IR-Spektrum und ^1H -NMR-Spektren in verschiedenen

Lösungsmitteln identifiziert.

Der Rückstand besteht aus Kaliumjodid.

Ergebnis: In einer offensichtlich radikalischen Reaktion entstehen $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$, N_2 , KJ und eine Reihe Me-Stickstoffverbindungen.

Versuch 53: Reaktion von Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazen mit Lithium-dimethylamid

Bei -78°C werden 1,36 g (4,9 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OSiMe}_3$ in 10 ml THF vereinigt mit einer Suspension von 250 mg (4,9 mmol) LiNMe_2^* in 10 ml THF. Während einer Stunde Rühren löst sich das Amid vollständig auf. Es erfolgt keine Gasentwicklung, die Lösung bleibt farblos.

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: THF	146	0,0	8,0
Flächenverh.	2	3	6
Zuordnung	$\text{Me}_2\text{N-SiMe}_3$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{O}^-$	

Das Trimethylsilyl-dimethylamin wird mit dem Lösungsmittel abgezogen, zurück bleibt die Substanz mit dem Signal bei 8 Hz.

Andere ^1H -NMR-Verschiebungen:

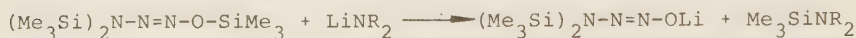
Ether: 10,5 Hz (gut löslich) Pentan: 12,0 Hz (mäßig löslich)

Die Zubereitung einer Analysenprobe wurde aufgegeben wegen einer heftigen Explosion des trockenen Salzes; bei einer bereits vorliegenden Analyse ist der Stickstoffwert zu hoch - es war vermutlich bereits etwas LiN_3 entstanden (vgl. Versuch 57).

*) Mit dem gleichen Erfolg wurde auch Lithium-diethylamid verwendet

Mit Trimethylchlorsilan kann das Salz wieder in die Ausgangs-
verbindung zurückverwandelt werden.

Ergebnis: Durch Lithium-dialkylamid wird Tris(trimethylsilyl)-
hydroxytriazen in ein Anion verwandelt:



R = Me, Et

Versuch 54: Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazen
mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid

a) Verhältnis 1:1

450 mg (1,63 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OSiMe}_3$ in 5 ml THF und 272 mg
(1,63 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 5 ml THF werden bei -78°C vereinigt.
Man rührt eine halbe Stunde und läßt dann warm werden.

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: THF	12,5	7,5	4,0
Flächenverh.	6	3	1
Zuordnung	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{O}^-$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$

Nach einem Tag ist $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OLi}$ ganz zerfallen (vgl. Versuch
57). Tris(trimethylsilyl)amin wird nach dem Abziehen von Lösungs-
mittel und Hexamethyl-disiloxan in einen Fifi destilliert und
durch IR- und ^1H -NMR-Spektren identifiziert.

b) Verhältnis 1:2

665 mg (2,40 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OSiMe}_3$ in 10 ml THF und 810 mg
(4,85 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 10 ml THF werden bei -78°C vereinigt.
Man rührt eine halbe Stunde und läßt dann einen Tag bei Raum-

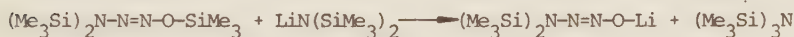
temperatur stehen.

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: THF	12,5	3,9	-8,5
Flächenverh.	3	2	2
Zuordnung	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$	$\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$

Der Ansatz wird aufgearbeitet wie bei 54a. $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{THF}$ wird bei $50^\circ/\text{HV}$ in einen Fifi sublimiert und durch ^1H -NMR-Spektrum (Bz: 17,5 Hz, Tieffeld) und Massenspektrum identifiziert.

Ergebnis: Lithium-bis(trimethylsilyl)amid reagiert wie Lithium-dialkylamide mit Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazen unter Si-Li-Austausch:



Ein Überschuß Lithium-bis(trimethylsilyl)amid reagiert nicht weiter mit dem Anion:



Versuch 55: Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazen mit Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid

500 mg (1,80 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OSiMe}_3$ in 5 ml THF und 458 mg (1,80 mmol) $\text{LiN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ in 5 ml THF werden bei -78°C vereinigt. Man rührt kurz nach und läßt warm werden.

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: THF	12,5	8,5	4,0
Flächenverh.	4	1	1
Zuordnung	$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{O}^-$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$

Nach einem Tag ist $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OLi}$ zerfallen. Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin wird nach dem Abziehen von Lösungsmittel und Hexamethyl-disiloxan bei $50^\circ/\text{HV}$ in ein Rohr sublimiert und mit IR- und ^1H -NMR-Spektren identifiziert.

Ergebnis: Auch Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid reagiert mit Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazen unter Si-Li-Austausch:



Versuch 56: Reaktion von Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazen mit Natrium-methanolat

1,30 g (5 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OSiMe}_3$ in 20 ml THF und 270 mg (5 mmol) NaOMe suspendiert in 20 ml THF werden bei -78°C vereinigt; es ist keine Reaktion zu erkennen. Bei langsamem Auftauen fällt etwa ab 0°C ein feiner Niederschlag aus, das NaOMe löst sich dabei vollständig auf.

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: THF	204	4 (Schulter 3,8)
Flächenverh.	1	.. 3
Zuordnung	MeOSiMe_3	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$

Nach dem Abziehen der flüchtigen Verbindungen hinterbleibt reines Natriumazid (IR-Spektrum).

Ergebnis: Es werden nur die Thermolyseprodukte eines Natrium-salzes gefunden:



Versuch 57: Thermolyse von Lithium-bis(trimethylsilyl)hydroxy-
triazen

Eine Probe von ca. 2 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OLi}$ wird wie in Versuch 53 dargestellt und in 5 ml THF aufgenommen. Nach einem Tag bei RT erkennt man im ^1H -NMR-Spektrum, daß etwa 90% der Verbindung zerfallen sind. Nach Beendigung der Reaktion ist nur mehr $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ zu erkennen. Es wird nach dem THF abgezogen und durch IR- und ^1H -NMR-Spektrum (Benzol, 6,5 Hz, Tieffeld) identifiziert. Als nichtflüchtiger Rückstand bleibt reines Lithiumazid (IR-Spektrum).

Ergebnis: Lithium-bis(trimethylsilyl)hydroxytriazen zerfällt nach der Gleichung:



Versuch 58: Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazen
mit Tetrabutylammonium-rhodanid

480 mg $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OSiMe}_3$ und 505 mg Bu_4NSCN (je 1,66 mmol), jeweils gelöst in 5 ml THF, werden bei Raumtemperatur vereinigt. Man beobachtet ^1H -NMR-spektroskopisch lediglich den Zerfall des Hydroxytriazens. Dieser ist nach 2 Tagen bei RT zu 80% erfolgt, nach 4 Tagen abgeschlossen.

Versuch 59: Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazen
mit Methylierungsmitteln

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OSiMe}_3$ in THF wird mit jeweils äquimolaren Mengen von MeJ , Me_2SO_4 , CF_3COOMe versetzt. Es erfolgt keine Reaktion. Auch

beim Stehenlassen oder Erhitzen ist im ^1H -NMR-Spektrum lediglich eine Zersetzung der Ausgangsverbindung zu Hexamethyl-disiloxan und Trimethylsilylazid zu erkennen.

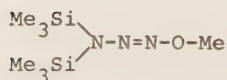
Versuch 60: Reaktion von Lithium-bis(trimethylsilyl)hydroxytriazen mit Dimethylsulfat - Darstellung von 1-Methoxy-bis(trimethylsilyl)triazen

Ansatz: Aus 2,00 g (7,2 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OSiMe}_3$ und 570 mg (7,2 mmol) LiNEt_2 wird wie in Versuch 5 beschrieben das Lithiumsalz bereitet und eine halbe Stunde bei Raumtemperatur am Hochvakuum getrocknet (Explosionsschutz). Man nimmt es in der Kälte in 20 ml THF auf und versetzt mit 882 mg (7,0 mmol) Me_2SO_4^* in 20 ml THF.

Aufarbeitung: Man rührt eine Stunde bei -20°C , dann kurz bei RT und zieht gleich anschließend alle flüchtigen Anteile bis 5 Torr/RT ab. Zurück bleibt ein weißer Brei, welcher mit 30 ml Pentan versetzt wird. Man kühlt auf -20°C , dabei scheidet sich überschüssiges Me_2SO_4 als Öl ab, und dekantiert die Lösung im Gabelstück. Sie enthält jetzt fast reines $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=N-OMe}$. Es wird in der Kälte aus wenig Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 850 mg (3,9 mmol; 56% d.Th.)

Charakterisierung:



1-Methoxy-bis(trimethylsilyl)triazen
farblose Kristalle Fp. -10°C
farblose Flüssigkeit Kp. $25^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$

*) Ein Methylierungsversuch mit MeJ führte nicht zum Ziel

Analysen:

$C_7H_{21}N_3OSi_2$

	C	H	N	Mol.-Gew.
ber.	38,31	9,64	19,14	219,43
gef.	38,43	9,37	18,02	219 (MS)

1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: Benzol	263	13,6
Lsm: Ether	227	13,8
Flächenverh.	1	6

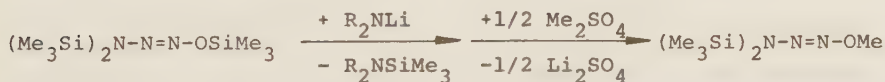
IR-Spektrum siehe S. 56

Massenspektrum:

M/e	28	43	45	59	73	86	89	100	115	130	188	204	219 (M^+)
rel.Int.	37	34	31	46	19	7	100	81	19	12	10	8	2

Es ist dem von $(Me_3Si)_2N_3OSiMe_3$ (siehe S. 58) recht ähnlich und besteht neben M^+ , $(M-17)^+$ und $(Me_3Si)_2N_3^+$ ($m/e = 188$) hauptsächlich aus den überlagerten Spektren von Me_3SiOMe und Me_3SiN_3 .

Ergebnis: In Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazen läßt sich eine Silylgruppe (über den Umweg des Si-Li-Tausches) durch eine Methylgruppe ersetzen:



Versuch 61: Thermolyse von 1- Methoxy-bis(trimethylsilyl)triazen

220 mg (1 mmol) $(Me_3Si)_2N_3OMe$ in 5 ml Benzol werden eine Stunde auf $65^\circ C$ erwärmt. Die Substanz ist dann bis auf einen kleinen Rest zerfallen.

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: Benzol	197	3,8	-2
Flächenverh.	1	3	3
Zuordnung	Me-O-SiMe ₃	Me ₃ SiN ₃	

Trimethylsilylmethyläther und Trimethylsilylazid werden durch Flüchtigkeit und ^1H -NMR-Spektren identifiziert.

Ergebnis: Der Zerfall von 1-Methoxy-bis(trimethylsilyl)triazen erfolgt nach der Gleichung



Versuch 62: Umsetzung von 1-Methoxy-bis(trimethylsilyl)triazen mit Tetrabutylammonium-rhodanid

Im NMR-Rohr werden 120 mg (0,55 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OMe}$ in 1 ml CH_2Cl_2 vereinigt mit 200 mg (0,66 mmol) $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{SCN}^-$. Man beobachtet lediglich den Zerfall des Triazens.

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: CH_2Cl_2	203	5,6	15,8
Flächenverh.	1	3	3
Zuordnung	Me-O-SiMe ₃	Me ₃ SiN ₃	

Dabei sind nach 2 Stunden 35%, nach 5 Stunden 45% und nach 24 Stunden 70% zerfallen.

Ein Einfluß von Rhodanid auf den Thermolyseverlauf wird nicht bemerkt.

Versuch 63: Reaktion von 1-Methoxy-bis(trimethylsilyl)triazen
mit Phenyllithium

705 mg (3,2 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OMe}$ in 10 ml Ether und 269 mg (3,2 mmol) PhLi in 10 ml Ether werden bei -78°C vereinigt und unter Rühren langsam aufgetaut. Etwa bei 0°C beginnt ein Niederschlag auszufallen. Nach 1 Stunde bei RT ist die Reaktion beendet.

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: Ether	14,5	3,5
Flächenverh.	1	1
Zuordnung	PhSiMe_3	MeOSiMe_3

Nach dem Abziehen des leichtflüchtigen Teils der Mischung wird das Phenyltrimethylsilan in einen Fifi destilliert.

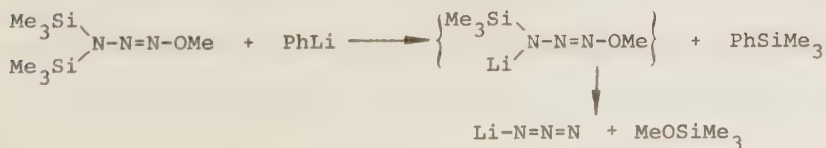
^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: Pentan	13,7	436 (Multipllett)
Flächenverh.	9	5

(Das Muster des Phenyl-Multipletts stimmt mit dem einer Probe überein, welche aus PhLi und Me_3SiCl präpariert wurde)

Der HV-Rückstand erweist sich als LiN_3 (IR-Spektrum).

Ergebnis: Phenyllithium reagiert wohl mit 1-Methoxy-bis(trimethylsilyl)triazen unter Si-Li-Austausch. Das entstehende Salz sollte unter den Reaktionsbedingungen zerfallen.



Auch ein basenkatalysierter Zerfall von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OMe}$, gefolgt von einer Silylierung des Phenyllithiums durch Silylazid ist nicht auszuschließen.

Versuch 64: Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid mit i-Amylnitrit, dann p-Toluolsulfochlorid

Zu einer Lösung von 5,47 g (21,5 mmol) $\text{LiN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ in 30 ml THF tropft man bei -78°C langsam 2,9 ml (21,8 mmol) $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{ONO}$ in 20 ml THF. Nach zweistündigem Rühren bei -78°C tropft man 3,8 g (20 mmol) TosCl in 20 ml THF zu der immer noch gekühlten Lösung, wobei sich diese schwach grün färbt (Reste von $\text{LiN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ reagieren mit TosCl zu $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$ ab): Das ^1H -NMR-Spektrum der Mischung gleicht im Me_3Si -Bereich dem von Versuch 1. Eine anschließende Fifi-distillation ergibt 1,5 g ölige Flüssigkeit, welche 80% $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OSiMe}_3$ enthält, außerdem die gleichen Verunreinigungen wie bei Versuch 31. Die endgültige Reinigung erfolgt wie auf S.183 beschrieben.

Ergebnis siehe Versuch 65.

Versuch 65: Umsetzung von Lithium-bis(trimethylsilyl)hydroxy-triazen mit p-Toluolsulfochlorid

Das Lithiumsalz wird dargestellt, wie in Versuch 5 beschrieben, aus 1,6 g (5,8 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3\text{OSiMe}_3$ und 480 mg (5,8 mmol) Et_2NLi und 1/2 Stunde am Hochvakuum getrocknet (Explosionsschutz). Man nimmt es in der Kälte in 20 ml THF auf, tropft bei -78°C 950 mg (5 mmol) TosCl in 10 ml THF zu und läßt langsam auftauen.

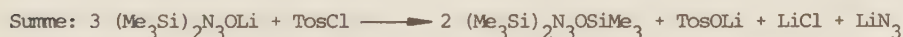
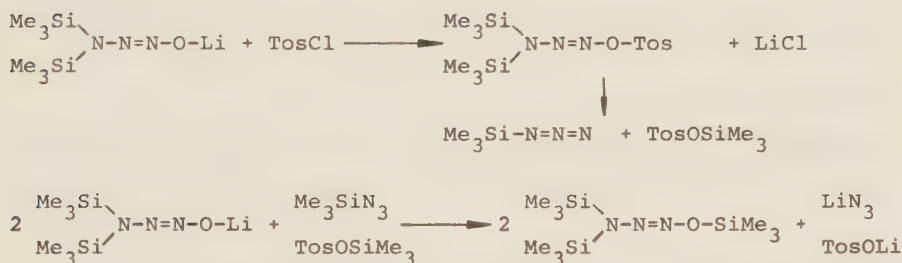
¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: THF	14,8	13,7	12,8	4,0
Flächenverh.	1	4	2	2
Zuordnung	Me ₃ SiN ₃	(Me ₃ Si) ₂ N ₃ OSiMe ₃	(Me ₃ Si) ₂ O	

Daneben erkennt man einige kleinere Signale.

Trimethylsilylazid und Hexamethyl-disiloxan werden mit dem Lösungsmittel abgezogen, Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazen destilliert man in einen Fifi (Reinigung siehe Versuch 31). Es gibt keine schwerflüchtigen Silyl-Verbindungen.

Ergebnis: Das sich wohl bildende O-Toluolsulfonyl-bis(trimethylsilyl)hydroxytriazen zerfällt in Trimethylsilylazid und Toluolsulfonsäuresilylester, zwei Verbindungen, die das Lithiumsalz silylieren können:



Versuch 66: Reaktion von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen mit Chlor

Umsatz: 0,344 g (4,92 mmol) Cl₂ werden im Bombenrohr eingeschmolzen, dieses wird mit einem kurzen PVC-Schlauch mit einem 100 ml Dreihalskolben verbunden, welcher an die HV-Apparatur mit Töp-

lerpumpe angeschlossen ist. Im Kolben werden 1,71 g (4,91 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ in 30 ml Pentan eingefroren, dann wird die Apparatur evakuiert. Anschließend öffnet man das Bombenrohr und kondensiert das Cl_2 in den Kolben. Beim langsamen Auftauen erkennt man bereits bei sehr tiefer Temperatur ($< -80^\circ\text{C}$) eine Gasentwicklung und das Verschwinden der Chlorfarbe.

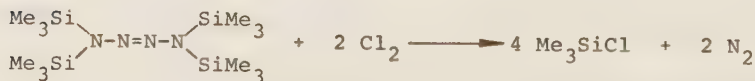
Aufarbeitung: Man töplert den entstandenen Stickstoff zu 4,8 mmol (97,5%). Die klare, farblose Lösung zeigt folgendes

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: Pentan	22,5	12,1
Flächenverh.	1	1
Zuordnung	Me_3SiCl	$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$
Menge (mmol)	9,8	2,45

Me_3SiCl wird mit dem Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand erweist sich als reines Ausgangsmaterial (IR-Spektrum, ^1H -NMR-Spektrum in Benzol).

Ergebnis: Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen wird von Chlor oxidiert nach



Anzeichen für die Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$ oder eine Reaktionszwischenstufe ergeben sich nicht.

Versuch 67: Reaktion von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen mit Brom

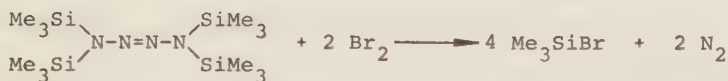
430 mg (2,7 mmol) Br_2 in 10 ml CH_2Cl_2 und 940 mg (2,7 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ in 10 ml CH_2Cl_2 werden im Gabelstück vereinigt. Bei Raumtemperatur setzt eine langsame Reaktion ein, welche nach 3

Tagen beendet ist (Bromfarbe verschwunden). Es werden 2,8 mmol Stickstoff getöplert. Das Reaktionsgemisch zeigt folgendes

¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld)

Lsm: Methylenchlorid	35,5	12,2	4	3
Flächenverh.	11	10	1	1
Zuordnung	Me ₃ SiBr	(Me ₃ Si) ₄ N ₄	(Me ₃ Si) ₂ NH und ?	
Menge (mmol)	5,2	1,2	0,3	

Ergebnis: Brom oxidiert Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen nach



Die Bildung von (Me₃Si)₂NH könnte über (Me₃Si)₂NBr verlaufen.

Versuch 68: Reaktion von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen mit Jod

(Me₃Si)₄N₄ reagiert nicht mit J₂. Auch nach mehrtägigem Erhitzen am Rückfluß zeigt das ¹H-NMR-Spektrum das unveränderte Vorliegen der Ausgangsverbindung.

Versuch 69: Reaktion von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen mit Chinon

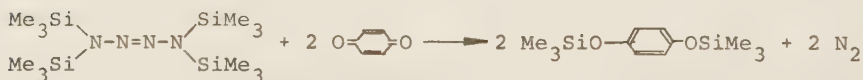
a) (Me₃Si)₄N₄ und p-Benzochinon reagieren bei Raumtemperatur nicht miteinander.

b) Im Bombenrohr werden 408 mg (1,2 mmol) (Me₃Si)₄N₄ und 250 mg (2,4 mmol) p-Benzochinon in 10 ml Benzol 3 Tage auf 80°C erhitzt. Es entsteht eine farblose Lösung. Der entwickelte

Stickstoff wurde getöplert zu 2,43 mmol. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, daß ausschließlich Bis(trimethylsilyl)hydrochinon entstanden ist (9,8 Hz gegen i-TMS in Benzol, Tieffeld). Die Verbindung verbleibt nach dem Abziehen des Lösungsmittels in Form farbloser Kristalle vom Fp. 47°C .

- c) Ein Orientierungsansatz zeigt, daß auch bei unvollständigem Umsatz kein Zwischenprodukt auftritt (^1H -NMR-Spektrum).
- d) Ein weiterer Ansatz wurde mit Chloranil durchgeführt. Er verläuft analog; es konnte keine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden.

Ergebnis: Chinone oxidieren Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen bei erhöhter Temperatur nach



Versuch 70: Katalytische Hydrierung von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen

Als Hydrierungskatalysator wurde Palladium auf Aktivkohle (10%) der Firma Merck verwendet. Er muß sorgfältig am Hochvakuum getrocknet werden, da erhebliche Mengen Wasser an der Aktivkohle adsorbiert sind.

Eine Lösung von 2,55 g (7,55 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ in 10 ml Pentan wird zusammen mit etwa 2 g des Katalysators in einem Autoklaven 1 Stunde lang einem H_2 -Druck von 200 at ausgesetzt. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung zeigt folgendes

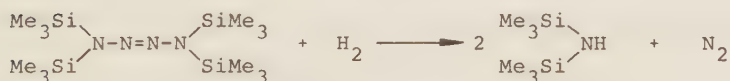
¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld)

Lsm: Pentan	12,2	11,3	9,0	3,4	3,2
Lsm: Benzol	16,2	18,5(2)/6,3(1)	8,5	6,5	5,2
Flächenverh.	1	1,5	2	2,5	20
Zuordnung	(Me ₃ Si) ₄ N ₄	(Me ₃ Si) ₃ N ₄ H	Si(Me ₃ Si) ₂ N ₄ H ₂	(Me ₃ Si) ₂ O	(Me ₃ Si) ₂ NH
Menge (mmol) *	0,28	0,56	1,12	1,40	11,2

* berechnet mit Summe aller Flächen = 4 x 7,55 mmol SiMe₃ und Division der einzelnen Flächen durch die Zahl der in der Verbindung enthaltenen SiMe₃-Gruppen.

Der Ansatz wurde durch fraktionierende Kondensation aufgearbeitet; die Flüchtigkeit der Substanzen steht in Einklang mit der Zuordnung der ¹H-NMR-Signale.

Ergebnis: Die katalytische Hydrierung von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen führt zu Hexamethyldisilazan



Die Hydrolyseprodukte s-Bis- und Tris(trimethylsilyl)tetrazen sowie Hexamethyldisiloxan gehen wohl auf Feuchtigkeitsspuren zurück (Aktivkohle und Druckbehälter).

Versuch 71: Reaktion von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen mit Kalium

a) Molverhältnis 1:2

Auf 75 mg (1,9 mmol) Kaliummetall gibt man im Gabelstück bei -78°C eine Lösung von 330 mg (0,95 mmol) (Me₃Si)₄N₄ in 5 ml Ether und läßt langsam warm werden. Bei -25°C beginnt das Ka-

lium sich langsam unter Stickstoffentwicklung aufzulösen. Der entstandene Stickstoff wird zu 1,04 mmol (109%) getöplert. Das ^1H -NMR-Spektrum der Lösung zeigt, daß ausschließlich Kalium-bis(trimethylsilyl)amid entstanden ist:

Lsm: Ether -5,1 Hz (gegen i-TMS, Tieffeld) $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$

Die Verbindung wird durch Abziehen des Lösungsmittels isoliert und durch Vergleich des IR-Spektrums (Nujol-Film) mit einem authentischen identifiziert. Die Umsetzung mit Trimethylchlorsilan führt quantitativ zu Tris(trimethylsilyl)amin.

b) Molverhältnis 1:1

Bei einem äquimolaren Ansatz von K und $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ ergibt sich nach dem Auflösen des Metalls folgendes

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld)

Lsm: Ether	12,1	-4,7
Flächenverh.	1	1
Zuordnung	$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NK}$

Es liegt also noch die Hälfte des Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazens unverändert vor.

c) Mit Zusatz von Trimethylchlorsilan

Auf 109 mg (2,76 mmol) Kalium gibt man im Gabelstück bei -78°C eine Lösung von 487 mg (1,4 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ und 0,5 ml (4 mmol) Me_3SiCl in 5 ml Ether. Bei -25°C beobachtet man wieder eine Gasentwicklung, es fällt ein feiner Niederschlag aus (KCl). Der entstandene Stickstoff wird zu 1,39 mmol (101%) getöplert. Die Lösung zeigt folgendes

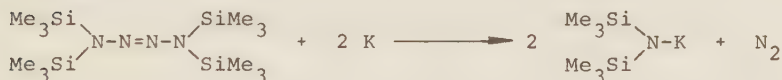
¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: Ether	23,5	12,4	2,8
Flächenverh.	6	40	1
Zuordnung	Me ₃ SiCl	(Me ₃ Si) ₃ N	(Me ₃ Si) ₂ NH

Es entsteht Tris(trimethylsilyl)amin neben wenig Bis(trimethylsilyl)amin.

Ergebnis: Kalium reduziert Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen.

Dabei entstehen Kalium-bis(trimethylsilyl)amid und Stickstoff:



Eine Zwischenstufe konnte weder spektroskopisch entdeckt, noch mit Trimethylchlorsilan abgefangen werden.

Versuch 72: Reaktion von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen mit Natrium bzw. Lithium

Die Reaktion von (Me₃Si)₄N₄ mit Na verläuft analog zu der mit K. Sie setzt allerdings erst oberhalb von 0°C ein, führt aber nach 1 d bei RT quantitativ zu 2 mol NaN(SiMe₃)₂ und 1 mol N₂ pro mol (Me₃Si)₄N₄.

Die Reaktion von (Me₃Si)₄N₄ mit Li erfolgt auch in siedendem Ether noch sehr langsam. Nach 3 d haben erst 20% des (Me₃Si)₄N₄ zu LiN(SiMe₃)₂ abreagiert.

Die Reaktionsmischungen wurden nicht aufgearbeitet.

Versuch 73: Umsetzung von t-Butoxycarbonylazid mit Bis(tri-methylsilyl)diimin

Ansatz: 0,66 g (4,65 mmol) $t\text{-BuOCON}_3$ in 20 ml Ether, bereitet nach ⁵¹⁾, und 4,65 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$ in 10 ml Ether werden bei -78°C im Gabelstück vereinigt. Bei langsamem Auftauen färbt sich die anfangs blaue Mischung kräftig grün und man beobachtet eine Gasentwicklung. Ein bei tiefer Temperatur aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum der grünen Lösung zeigt nur Signale von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$ und den im folgenden beschriebenen Produkten. Bei weiterem Auftauen entfärbt sich die Lösung langsam.

Aufarbeitung: Nach einiger Zeit bei Raumtemperatur wird der Stickstoff getöplert zu 7,15 mmol (154%). Die Mischung zeigt folgendes ^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

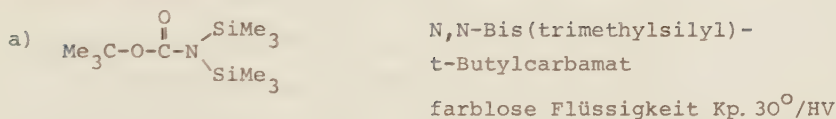
Lsm: Ether	88,5	86,5	13,1	11,6	5,8
Lsm: Toluol	83,0	78,0	14,9	12,7	6,2 5,3
Flächenverh.	9	6	3	19	5 2,5
Zuordnung:	$t\text{-BuOCON}(\text{SiMe}_3)_2$	$t\text{-BuOCON}_3$	$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$	$t\text{-BuOCON}(\text{SiMe}_3)_2$	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$

Man zieht alle flüchtigen Substanzen ab. Bei 30°HV destilliert eine farblose Flüssigkeit. Sie besteht laut ^1H -NMR-Spektrum zu etwa 85% aus $t\text{-BuOCON}(\text{SiMe}_3)_2$, der Rest ist $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$. Das Tris(trimethylsilyl)hydrazin konnte auch durch Umkristallisieren nicht abgetrennt werden.

Durch Hydrolyse mit Methanol (leichter Überschuß) und Umkristallisieren aus Pentan gewinnt man $t\text{-BuOCONH}(\text{SiMe}_3)$.

Ausbeute: 400 mg (2,1 mmol; 45% d.Th.)

Charakterisierung:



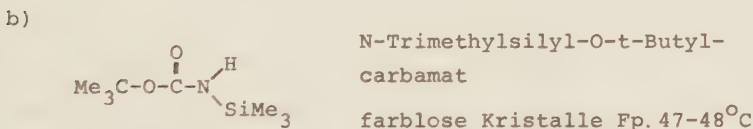
¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: Benzol 83 15,9

Flächenverh. 1 2

IR-Spektrum: 1700 cm⁻¹ (ν C=O), 992 (ν_{as} NSi₂)

Die Substanz konnte nicht ganz rein gewonnen werden.



¹H-NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: Benzol 83 3,1

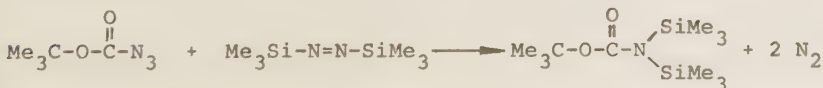
Flächenverh. 1 1

IR-Spektrum: 3240 cm⁻¹ (ν NH), 1700 cm⁻¹ (ν C=O)

Analysen:

		C	H	N
$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{Si}$	ber.	50,70	10,08	7,40
	gef.	50,06	9,41	7,42

Ergebnis: Bei der Reaktion von Bis(trimethylsilyl)diimin mit t-Butoxycarbonylazid entsteht hauptsächlich N,N-Bis(trimethylsilyl)-t-Butylcarbamate nach:



Daneben entsteht relativ viel Tris(trimethylsilyl)hydrazin.

Versuch 74: Präparativer Ansatz zur Darstellung von Tetrazen N_4H_4

Ansatz: Zu 3,14 g (9 mmol) $(Me_3Si)_4N_4$, gelöst in 100 ml CH_2Cl_2 , tropft man bei $-78^\circ C$ langsam unter Rühren 4,11 g (36 mmol) CF_3COOH in 50 ml CH_2Cl_2 (Abbildung der Apparatur S. 94). Es bildet sich ein farbloser Niederschlag.

Aufarbeitung: Nach einstündigem Nachrühren (man achte darauf, daß sich keine CF_3COOH an der Gefäßwand abgesetzt hat und taut gegebenenfalls etwas auf) zieht man im Hochvakuum bei $-78^\circ C$ das Lösungsmittel und bei $-35^\circ C$ den Trifluoressigsäuresilylester ab.

1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Tieffeld):

LM: CH_2Cl_2	21 Hz
LM: Benzol	5 Hz
Zuordnung	$CF_3COOSiMe_3$
Menge (mmol) *)	35

*) durch Integration gegen zugesetztes Toluol

Es bleibt ein feinkristalliner Festkörper zurück, welcher bereits zu über 90% aus N_4H_4 besteht.

Man sublimiert bei $-20^\circ C$ in ein Gefäß von $-78^\circ C$, wobei auf gutes Hochvakuum zu achten ist. Diese erste Sublimation dauert gelegentlich sehr lange (10 Stunden und mehr) und ist einer der Gründe, warum die Ansatzgröße nicht weiter gesteigert werden kann. Sublimiert man bei höherer Temperatur, so setzt die Thermolyse von Tetrazen ein. Der entstehende Stickstoff läßt das Hochvakuum zusammenbrechen, Hydrazin und Ammoniumazid können nur sehr schwer wieder vom Tetrazen abgetrennt werden (sie sind nur unwesentlich flüchtiger).

Als Sublimationsrückstand bleibt etwas $s-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$, identifiziert durch ^1H -NMR-Spektroskopie, und ein Feststoff, bei dem es sich um ein Gemisch von Hydrazinium- und Ammoniumsalzen der Trifluoressigsäure handelt. Durch analytische Aufarbeitung (S.131) findet man 0,08 mmol N_2H_4 und 0,13 mmol NH_3 ; der Trifluoracetatrest wird durch IR-Spektroskopie identifiziert (840 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , 722 cm^{-1} , drei mittelstarke, etwa gleich intensive Banden).

Um hochreines Tetrazen zu erhalten (für Spektroskopie) sublimiert man mehrmals von -25°C auf -78°C , wobei man jedesmal einem Vor- und Nachlauf verwirft.

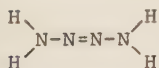
Ausbeute (nach einer Sublimation): 8,1 mmol (90% d.Th.)

Die Ausbeute wird folgendermaßen bestimmt:

Man nimmt das Tetrazen in 50 ml Methanol auf und läßt 5 ml der Lösung thermolysieren. Anschließend bestimmt man die Thermolyseprodukte, wie auf S.131 beschrieben.

Eine vereinfachte Variante ist: Man thermolysiert in saurer Lösung und bestimmt lediglich NH_3 nach Kjeldal. Sie hat allerdings den Nachteil, daß man eventuell vorhandenes Ammonium(azid) mitbestimmt.

Charakterisierung:



trans-2-Tetrazen

farblose Kristalle

Sbtp. $-30^\circ/10^{-4}$ Torr, Fp. $0-5^\circ\text{C}$ (Zers.)

Zersetzt sich bereits unter 0°C zu NH_4N_3 einerseits und $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2$ andererseits.

Löst sich sehr gut in Methanol, mäßig in THF, Methylenchlorid, Chloroform und schlecht bis sehr schlecht in anderen organischen

Lösungsmitteln.

Die Dichte von Tetrazen bei -40°C ist $1,456 \text{ g/cm}^3$.

Bei dieser Temperatur schwebt es in CH_2Cl_2 , bei tieferer schwimmt es, bei höherer sinkt es zu Boden. Die Dichte von CH_2Cl_2 bei -40°C wurde berechnet aus der Dichte bei 20°C ($1,3369 \text{ cm}^3$) und dem kubischen Ausdehnungskoeffiziente $= 0,00137 \text{ cm}^3/^{\circ}\text{C}$.

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Tieffeld)

LM: CDCl_3 351 Hz (5,85 ppm)

In Methanol findet ein rascher Protonenaustausch statt, dadurch erscheint das OH-Signal erhöht im Vergleich zum CH_3 -Signal, außerdem ist es zu tieferem Feld verschoben (um ca. 50 Hz in 3-molarer Lösung)

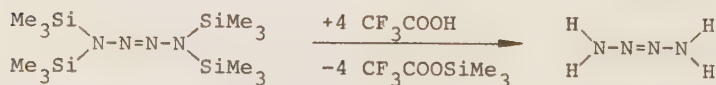
IR-Spektrum siehe S. 99

Massenspektrum siehe S. 97

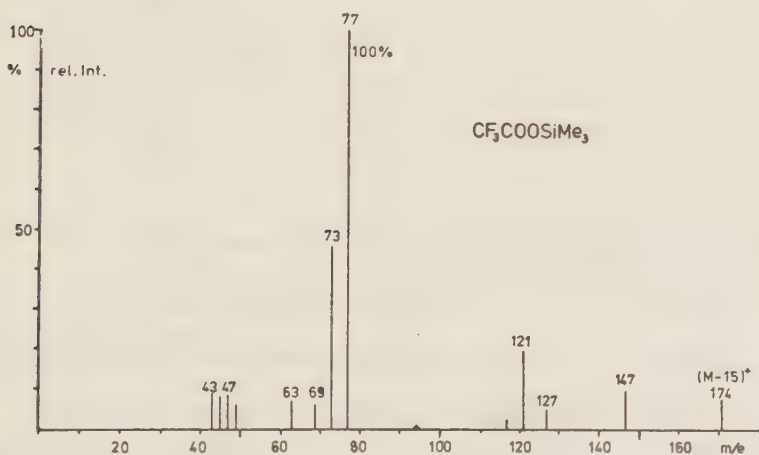
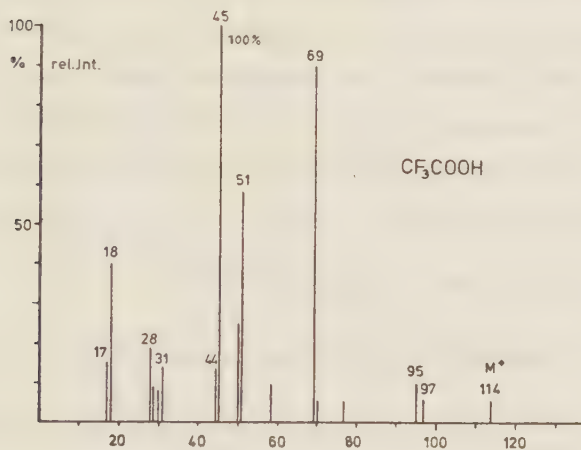
PE-Spektrum siehe S. 102

UV-Spektrum siehe S. 103

Ergebnis: Durch Protolyse von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen läßt sich trans-Tetrazen(2) darstellen nach:



Zusatz: Bei massenspektrometrischen Untersuchungen an Produkten einer Desilylierung mit $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ sind unserer Erfahrung nach die Massenspektren von Trifluoressigsäure^{*)} und Trifluoressigsäuretrimethylsilylester von Nutzen. (70 eV; Injektion):



^{*)} Im Spektrum von CF_3COOH ist der Peak $m/e = 45$ (größte rel. Intensität) zu beachten; Auch N_3H_3 hat die Masse 45.

Versuch 75: Thermolyse von reinem Tetrazen

Läßt man festes Tetrazen auf ca. 0°C auftauen, so schmilzt es unter Zersetzung. Es bläht sich auf, in größeren Mengen verpufft es. Zurück bleibt ein Kristallbrei. Die Analyse der Thermolyseprodukte erfolgt wie auf S.131 beschrieben. Das Einfrieren zum Töplern hat sehr sorgfältig zu geschehen, um die Stickstoffwasserstoffverbindungen im Gasraum vollständig zu kondensieren. In Tab.17 sind die Analysenwerte von einigen Thermolyseversuchen zusammengefaßt:

Tab.17 : Thermolyse von reinem Tetrazen (bei 0°C)

Thermolysierte Menge N_4H_4 *) (mmol)	Entstandene Menge N_2 / N_2H_4 (mmol) (% **)	Entstandene Menge HN_3 / NH_3 (mmol) (% **)
0,629	0,493/0,501 71,8	0,194/0,196 28,2
0,891	0,692/0,690 70,5	0,282/0,298 29,5
1,141	0,761/0,758 <u>66,5</u>	0,379/0,383 <u>33,5</u>
	$\bar{m} = 69,6$	$\bar{m} = 30,4$

*) berechnet aus der Summe der Thermolyseprodukte

$$\frac{N_2 + N_2H_4}{2} + \frac{HN_3 + NH_3}{2} . \text{ In einem Fall wurde Tetrazen im}$$

Bombenrohr thermolysiert und ausgewogen; die Werte stimmen korrekt überein.

**) bezogen auf $N_4H_4 = 100\%$

Versuche 76,77: Thermolyse von Tetrazen in Methanol bzw.
Methylenchlorid

Das Thermolyseverhalten von gelöstem Tetrazen wurde in Methanol und Methylenchlorid untersucht:

Eine Lösung von 9 mmol Tetrazen in 80 ml Methanol wurde in 5 Teile zu je 15 ml geteilt und jede Portion bei einer anderen Temperatur thermolysiert (durch Eintauchen des Gefäßes in ein Wasserbad bzw. in eine Eis/Salz-Mischung). Bei -10°C ist die N_2 -Entwicklung nach 3 Stunden abgeschlossen. Die Analysenwerte sind in Tab.18 aufgeführt:

Tab. 18: Thermolyse von Tetrazen in Methanol (0,115)

Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	Thermolysierte Menge N_4H_4 * (mmol)	Entstandene Menge N_2 / N_2H_4 (mmol) (% **)		Entstandene Menge HN_3 / NH_3 (mmol) (% **)	
-10	1,540	0,601/0,618	39,6	0,924/0,935	60,4
-5	1,624	0,603/0,611	37,4	1,051/0,984	62,6
0	1,593	0,655/0,660	41,3	0,920/0,951	58,7
10	1,615	0,653/0,657	40,5	0,958/0,962	59,5
20	1,613	0,690/0,679	42,4	0,924/0,935	57,6

* und ** siehe Tab. 17

Bei der Thermolyse in Methylenchlorid bemerkt man nur eine geringe Gasentwicklung. Dafür fällt etwa bei 0°C ein feinkristalliner Niederschlag von Ammoniumazid aus. Nach analytischer Aufarbeitung erhält man die Produktverteilung von Tab.19

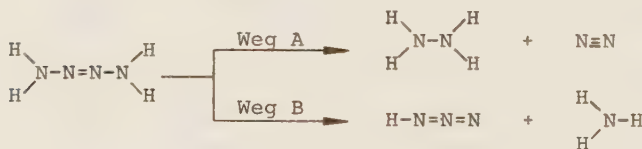
Tab. 19: Thermolyse von Tetrazen in Methylenchlorid (jeweils 25 ml)

Thermolysierte	Entstandene Menge		Entstandene Menge	
Menge N_4H_4 *	N_2 / N_2H_4		HN_3 / NH_3	
(mmol)	(mmol)	(% **)	(mmol)	(% **)
1,035	0,075/0,073	7,1	0,927/0,995	92,9
0,821	0,061/0,057	7,2	0,757/0,766	92,8

* und ** siehe Tab. 17

Zur Genauigkeit der Analytik: Die Analysenwerte sind mindestens auf 10 μmol , d.h. bei den untersuchten Mengen auf ca. 1%, genau. Die dritte Stelle sollte zum Runden dienen.

Ergebnis: Tetrazen zerfällt offensichtlich auf zwei Wegen; einerseits in Hydrazin und Stickstoff (Weg A) und andererseits in Stickstoffwasserstoffsäure und Ammoniak (Weg B):



	Tetrazen		
	rein	in MeOH	in CH_2Cl_2
Weg A	70%	40%	7%
Weg B	30%	60%	93%

Mit zunehmender Polarität des Lsm. wird Weg B bevorzugt (Bildung der Ionen NH_4^+ und N_3^-)

Versuche 78,79: Thermolyse von Tetrazen bei Zusatz von Kalium-
hydroxid bzw. Trifluoressigsäure

Gibt man etwas KOH zur methanolischen Lösung von Tetrazen, so wird zwar nicht die Thermolysegeschwindigkeit von Tetrazen sichtbar verändert, wohl aber die Ausbeute von Hydrazin und Stickstoff erhöht.

Bei Zusatz von Säure (Trifluoressig- oder Schwefelsäure) wird fast kein Hydrazin/Stickstoff gebildet. Über die Thermolysegeschwindigkeit läßt sich nur schwer eine Aussage machen. Sie scheint aber, wenn überhaupt, nur wenig erhöht zu sein.

Im einzelnen wurden die Analysenwerte in Tabelle 20 erhalten:

Tabelle 20: Thermolyse von Tetrazen bei Säure bzw. Basezusatz
(jeweils 15 ml methanolische Lösung)

Zusatz	Thermolysierte	Entstandene Menge		Entstandene Menge	
	Menge N_4H_4 *	N_2 / N_2H_4		NH_3 / NH_3	
	(mmol)	(mmol)	(% **)	(mmol)	(% **)
1 mmol KOH	0,941	0,758/0,725	78,8	0,190/0,207	21,2
2 mmol KOH	1,132	1,014/0,944	86,6	0,143/0,161	13,4
1 mmol CF_3COOH	1,132	0,131/0,150	12,4	0,976/1,080	87,6
2 mmol CF_3COOH	1,087	0,106/0,095	9,3	0,990/0,982	90,7

* und ** siehe Tab. 17

Ergebnis: Basen katalysieren den N_4H_4 -Zerfall in N_2H_4/N_2 , Säuren den N_4H_4 Zerfall in NH_4N_3 . Die Gesamtthermolysegeschwindigkeit ändert sich wenig.

Versuch 80: Umsetzung von Tetrazen mit Tosylchlorid

5 mmol N_4H_4 in 50 ml CH_2Cl_2 versetzt man mit etwas Pyridin und tropft bei -40°C 950 mg (5 mmol) TosCl in 10 ml CH_2Cl_2 zu. Es ist keine Reaktion zu erkennen.

Beim langsamen Auftauen entsteht erst bei etwa -10°C ein Niederschlag; Stickstoff wird nicht entwickelt. Der Niederschlag erweist sich nach Filtrieren und Waschen als NH_4Cl (IR-Spektrum, $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$). Im Filtrat wird nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile TosN_3 identifiziert (IR-, NMR-Spektrum).

Ergebnis: Folgende Bruttoreaktion wird gefunden:



Diese Produkte würde man beim Zerfall von Tosyltetrazen erwarten.

Der Einsatz von Triäthylamin oder KOH als Base und Methanol als Lösungsmittel bringen keine Veränderung.

Versuch 81: Umsetzung von Tetrazen mit Bis(trimethylsilyl)-diimin

Ansatz: 3,5 mmol Tetrazen in 30 ml THF und 3,5 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$ in 5 ml Ether werden bei -78°C im Gabelstück vereinigt. Es ist keine Reaktion zu erkennen. Bei langsamem Auftauen entfärbt sich die Lösung bei etwa -10°C , nachdem sie kurz einen grünlichen und gelben Farbton angenommen hat. Dabei wird Stickstoff entwickelt.

Aufarbeitung: Der Stickstoff wird getöplert zu 6,03 mmol (172%). Das Reaktionsgemisch zeigt ein sehr kompliziertes ^1H -NMR-Spektrum. Wie man nach fraktionierender Kondensation und Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren der einzelnen Fraktionen in verschiedenen Lösungsmitteln erkennen kann, sind praktisch alle denkbaren Stickstoffwasserstoffe bzw. ihre Trimethylsilylderivate entstanden:

Amine	$(\text{Me}_3\text{Si})_n\text{NH}_{3-n}$	$n = 1, 2, 3$
Hydrazine	$(\text{Me}_3\text{Si})_n\text{N}_2\text{H}_{4-n}$	$n = 2, 3, 4$
Azid	Me_3SiN_3	
Tetrazene	$(\text{Me}_3\text{Si})_n\text{N}_4\text{H}_{4-n}$	$n = 2, 3, 4$

Hauptprodukte sind $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ mit 50% aller Me_3Si -Gruppen und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ mit 20% aller Me_3Si -Gruppen (Aus den Flächen der ^1H -NMR-Signale)

Eine vollständige Aufarbeitung des Reaktionsgemischs erfolgte nicht.

Ergebnis: Die große Anzahl der entstehenden Produkte spricht dafür, daß mehrere Thermolyse- und Protolysereaktionen nebeneinander ablaufen.

Versuch 82: Umsetzung von Tetrazen mit Acetylchlorid - Darstellung von 1.4-Diacetyltetrazen

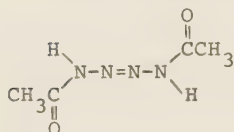
Ansatz: 5 mmol N_4H_4 in 50 ml CH_2Cl_2 versetzt man mit 1,18 g (15 mmol) Pyridin und tropft bei -30°C langsam 0,86 g (11 mmol) CH_3COCl in 10 ml CH_2Cl_2 zu. Die Mischung trübt sich, es entsteht ein weiß schimmernder Niederschlag.

Aufarbeitung: Man rührt bei -30°C eine Stunde nach und läßt dann auftauen. Das Lösungsmittel und der Hauptteil des Pyridiniumchlorid-

rids werden im Hochvakuum entfernt. Den Rückstand kristallisiert man zweimal aus heißem Methanol um und erhält so nach dem Trocknen das reine s-(CH₃CO)₂N₄H₂.

Ausbeute: 460 mg (3,2 mmol; 64% d.Th.)

Charakterisierung:



1.4-Diacetyl-2-tetrazen

farblose, glänzende Flitter

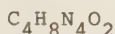
Fp. 170°C

Zersetzt sich bei 195°C unter Gasentwicklung wohl hauptsächlich zu 1.2-Diacetylhydrazin (Fp. 140°C).

Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln und Wasser.

Löslich in wässriger Alkalilauge; kann daraus durch Säurezugabe wieder zurückgewonnen werden.

Analysen:



	C	H	N	Mol. Gew.
ber.	33,29	5,59	38,82	144,33
gef.	33,32	5,49	38,60	144 (MS)

Die spektroskopischen Daten finden sich im Anschluß an den folgenden Versuch.

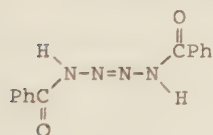
Versuch 83: Umsetzung von Tetrazen mit Benzoylchlorid - Darstellung von 1.4-Dibenzoyltetrazen(2)

Ansatz: 5 mmol N₄H₄ in 50 ml CH₂Cl₂ versetzt man mit 1,18 g (15 mmol) Pyridin und tropft bei -30°C langsam 1,55 g (11 mmol) PhCOCl in 10 ml CH₂Cl₂ zu. Es entsteht langsam ein schimmern-der farbloser Niederschlag.

Aufarbeitung: Man rührt 5 Stunden bei -30°C nach und isoliert dann analog zu Versuch 82 das $s\text{-(PhCO)}_2\text{N}_4\text{H}_2$ durch Umkristallisieren aus Methanol.

Ausbeute: 810 g (3,0 mmol; 60% d.Th.)

Charakterisierung:



1,4-Dibenzoyl-2-Tetrazen

farblose, glänzende Blättchen

Fp. 161°C

Zersetzt sich bei 200°C unter Gasentwicklung wohl hauptsächlich zu 1,2-Dibenzoylhydrazin (Fp. 230°C); das bedeutet, die Tetrazen-schmelze verfestigt sich bei 200°C unter Gasen, um bei $220\text{--}225^{\circ}\text{C}$ erneut zu schmelzen.

Die Substanz ist schwerlöslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwerlöslich in Wasser und wässrigen Säuren. Sie löst sich in wässriger Alkalilauge und kann daraus durch Säurezugabe wieder ausgefällt werden.

Analysen:

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$

	C	H	N	Mol.-Gew.
ber.	62,68	4,51	20,88	268,27
gef.	61,95	4,52	20,50	268 (MS)

Spektroskopische Eigenschaften der Bis(acyl)tetrazene aus den Versuchen 82 und 83:

^1H -NMR-Spektren (i-TMS, Hz, Tieffeld):

R=CH ₃	Lsm: Benzol	134		
R=Ph	Lsm: Methanol	477	(M)	444 (M)
	Flächenverh.	2		3

IR-Spektren siehe S. 118

Massenspektren siehe S. 119

UV-Spektren

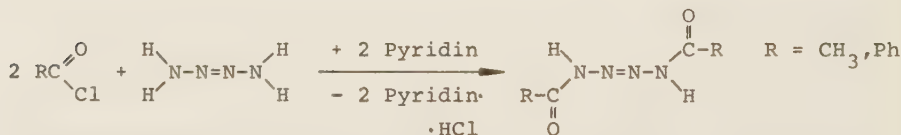
Die UV-Spektren wurden in Methanol aufgenommen. Eine graphische Analyse ergab folgende Bandenmaxima (Extinktionen)

R = CH₃ 231 nm (2600) 263 nm (10400)

R = Ph 233 nm (7200) 267 nm (7800) 298 nm (14000)

Ergebnis der Versuche 82 und 83:

Tetrazen läßt sich acylieren mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid (wobei man im Falle von Benzoylchlorid keinen großen Spielraum bezüglich der Reaktionstemperatur hat)



Die Löslichkeit in wässrigem Alkali zeigt eine gewisse Acidität der Bis(acyl)tetrazene.

Bei ca. 200°C zerfallen die Bis(acyl)tetrazene in die entsprechenden Hydrazine und Stickstoff:



(R = Methyl, Phenyl)

Versuche 84, 85: Darstellung von Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazen und Tetrakis(trimethylgermyl)tetrazen

Umsatz: 6 mmol N_4H_4 , bereitet nach Versuch 18, werden in 40 ml absolutem CH_2Cl_2 suspendiert. Man tropft bei $-50^\circ C$ langsam 6,14 g (26 mmol) Me_3SnNEt_2 in 20 ml absolutem CH_2Cl_2 zu; dabei löst sich das N_4H_4 auf.

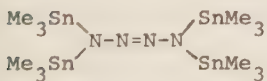
1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld):

Lsm: CH_2Cl_2	14,6	12,9	9,4
Flächenverh.	30	1	4
Zuordnung	$(Me_3Sn)_4N_4$	Me_3SnOH	Me_3SnNEt_2

Aufarbeitung: Alle flüchtigen Bestandteile werden bis $30^\circ C/HV$ abgezogen, der Rückstand wird in 20 ml absolutem Pentan aufgenommen und durch eine feine Fritte filtriert (eine kleine Menge unlöslicher Zinnverbindungen). Aus dem Filtrat kristallisiert bei $-78^\circ C$ das analysenreine Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazen.

Ausbeute: 3,28 g (4,2 mmol; 78% d.Th.)

Charakterisierung:



Tetrakis(trimethylstannyl)-2-tetrazen

farblose Kristalle (färben sich am Licht schwach gelb), extrem hydrolyse- und luftempfindlich

Fp. $88^\circ C$, Kp. $60^\circ C/HV$

Die Substanz ist gut löslich in organischen Lösungsmitteln.

Analysen:

Analysen:		C	H	N	Mol.-Gew.
$C_{12}H_{36}N_4Sn_4$	ber.	20,25	5,06	7,87	712,01
	gef.	20,80	4,96	7,72	

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld)

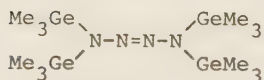
Lsm: Benzol 17,4 J (Sn-H): 53,8 Hz (^{117}Sn)
 Lsm: Ether 13,9 56,4 Hz (^{119}Sn)

IR-Spektrum siehe S. 124

UV-Spektrum: λ_{max} (ϵ) = 262 (3300); 314 (17400) (nm)

Die Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_4$ erfolgt analog durch Umsatz von N_4H_4 mit $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man Tetrakis(trimethylgermyl)tetrazen in 85% Ausbeute.

Charakterisierung:



Tetrakis(trimethylgermyl)-2-tetrazen
 farblose Kristalle
 Fp. 71°C Kp. 45°C

Gut löslich in organischen Lösungsmitteln, hydrolyseempfindlich.

Analysen:

	C	H	N	Mol.-Gew.
$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Ge}_4$	ber. 27,35	6,83	10,64	526,80
	gef. 27,75	6,84	10,70	

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld)

Lsm: Benzol 26,5
 Lsm: Ether 22,2

IR-Spektrum siehe S. 124

UV-Spektrum: λ_{max} (ϵ) = 254 (1800); 298 (3120) (nm)

Versuch 86: Thermolyseprodukte von Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazen

Ansatz: 1,248 g (1,75 mmol) $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ in 12 ml Benzol werden im Bombenrohr 48 h lang bei 130°C thermolysiert. Es fällt eine kleine Menge eines grauen Niederschlags aus.

Aufarbeitung: Beim Öffnen des Bombenrohres werden 2,80 mmol (160%) N_2 getöplert.

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld)

Lm: Benzol	14,6	13,5	4,0
Flächenverh.	6,9	9,3	1,6
Zuordnung	$\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$	$(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$	Me_4Sn
mmol	1,36	1,21	0,47
mol/100 mol $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4^*$	78	70	27

Alle diese Verbindungen sind im Hochvakuum flüchtig und werden durch Vergleich mit authentischen Substanzen identifiziert.

Nach Hydrolyse des HV-Kondensats wird Ammoniak nach Kjeldahl bestimmt: 1,05 mmol NH_3 . Der HV-Rückstand enthält keine lösliche SnMe_3 -Verbindung mehr (also kein Me_3SnN_3 oder $\text{Me}_3\text{SnN}_3 \cdot (\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$; vergl. Versuch 90). Er wird in konz. Salzsäure gelöst und das Zinn mit Titriplex III/Xylenolorange bestimmt: 59,3 mg (0,49 mmol) Sn.

Ansätze im NMR-Rohr:

Eine ganze Reihe von Thermolysen von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ wurden im ^1H -NMR-Rohr durchgeführt. Dabei wurden Thermolysetemperatur, Konzentra-

*) Die Berechnung der Ausbeuten in mol/100 mol $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ erfolgt, indem die Summe der Flächen der Signale = 1200 gesetzt wird und die Flächen der Signale von $\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$, $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$ und Me_4Sn durch 6, 9 und 4 dividiert werden, entsprechend der Zahl der Methylgruppen in der Verbindung.

Tab. 21: Thermolyseprodukte von Tetrakis(trimethylstannyl)-
tetrazen

Ansatz	Konzentration (Me ₃ Sn)N ₄ mol/l	Lösungs- mittel	Tempe- ratur °C	entstandene Menge, angegeben in mol/100 mol (Me ₃ Sn) ₂ (Me ₃ Sn) ₃ N Me ₄ Sn	(Me ₃ Sn) ₄ N ₄	Me ₄ Sn
a	2-3	ohne Lsm	120	113	33	56
b	0,6	Benzol	120	125	36	32
c	0,3	"	130	103	54	24
d	0,18	"	120	85	57	45
e	0,15	"	130	78	70	26
f	0,12	"	120	76	60	51
g	0,11	"	120	71	55	70
h	0,06	"	120	81	57	50
i	0,018	"	120	59	57	82
j	0,015	"	120	62	51	93
k	-	"	100	84	43	79
l	-	"	110	95	46	53
m	-	"	120	109	51	21
n	-	"	130	93	58	29
o	-	"	140	80	68	26
p	-	"	150	93	66	11
q	-	"	160	92	67	12
r	0,03	Benzol	90	64	60	67
s	0,03	"	190	61	83	21
t	0,49	"	90	72	44	94
u	0,49	"	190	84	70	14
v	-	Toluol	130	67	64	57
w	0,1	Ether	110	51	65	79
x	0,1	Cyclo- penten	110	44	75	67
y	0,1	Et ₃ N	120	36	90	44

tion und Lösungsmittel variiert (leider wurde bei Variation der Temperatur die Konzentration nicht exakt konstant gehalten, da deren Einfluß zu dem Zeitpunkt noch nicht bekannt war). Die Werte in Tab.21 wurden durch Integration der ^1H -NMR-Spektren (elektronisch oder durch Ausmessen von Höhe und Halbwertsbreite der Signale) erhalten).

Die Proben r-u wurden nach beendeter Thermolyse noch ca. 5 Halbwertszeiten länger thermolysiert. Man findet eine Zunahme von Me_4Sn um durchschnittlich 10%, die vorwiegend durch Zerfall von $(\text{Me}_3\text{Sn})_2$ verursacht wird.

Ergebnis: Die Entstehung von Hexamethyldistannan und Tris(trimethylstannyl)amin kann formal durch folgende zwei Gleichungen beschrieben werden:



Versuch 87: Kinetik der Thermolyse von Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazen

Zur Untersuchung der Kinetik des Zerfalls von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ wurde ^1H -NMR-spektroskopisch die zeitliche Abnahme von dessen Konzentration bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Durch Integration wurden folgende Werte erhalten (h = Integral von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$; h_o = Summe aller $\text{Me}(\text{Sn})$ -Signale):

Tab.21 : Kinetik der Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$

150°C:

t (min)	h_0/h	$\log h_0/h$	t (min)	h/h	$\log h_0/h$
26	304/196	0,190	21	149/143	0,017
79	305/104	0,468	161	195/138	0,149
102	267/ 75	0,552	330	255/142	0,254
123	283/ 56	0,703	552	352/120	0,467
157	269/ 35	0,880	745	287/ 65	0,645

140°C

120°C

60	167/124	0,129	300	275/201	0,135
141	172/ 80	0,333	1140	262/108	0,385
213	197/ 69	0,458	1705	251/ 67	0,574
323	198/ 38	0,716	2180	277/ 52	0,726
404	186/ 22	0,927	2920	263/ 25	1,022

Diese Werte sind in Abbildung 20, Seite 125 graphisch dargestellt.

Ergebnis: Die Zerfallsreaktion des $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ ist von 1. Ordnung mit folgenden Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten:

150°C : $k_1 = 2,2 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$	$t_{1/2} = 52,5 \text{ min}$
140°C : $k_1 = 8,4 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$	$t_{1/2} = 136 \text{ min}$
130°C : $k_1 = 3,3 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$	$t_{1/2} = 348 \text{ min}$
120°C : $k_1 = 1,25 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$	$t_{1/2} = 15,5 \text{ h}$

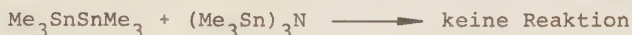
Graphisch ergibt sich aus dem Anstieg von $\log k = f(1/T)$, Abbildung 21, Seite 126, die Aktivierungsenergie $E_a = 30,9 \text{ kcal/mol}$ und daraus die weiteren Aktivierungsparameter:

$$\Delta H^\ddagger = 30,0 \text{ kcal/mol} \quad \Delta S^\ddagger = -4,9 \text{ eu} \quad \Delta G^\ddagger = 32,1 \text{ kcal/mol}$$

Versuche 88-92: Umsetzungen der Thermolyseprodukte von Tetrakis-
(trimethylstannyl)tetrazen untereinander

Die bei der Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ entstehenden Verbindungen wurden einzeln miteinander umgesetzt. Zusätzlich wurde Trimethylstannylazid in diese Untersuchungen mit einbezogen.

- 1) Hexamethyldistannan und Tris(trimethylstannyl)amin



- 2) Hexamethyldistannan und Trimethylstannylazid



- 3) Tris(trimethylstannyl)amin und Trimethylstannylazid
bilden eine Additionsverbindung



mit einem ^1H -NMR-Signal bei 12,7 Hz (i-TMS, Tieffeld, Benzol)

mit unscharfen $^{117/119}\text{Sn}$ -Seitenbanden. Diese Verbindung ist aber unter Thermolysebedingungen stabil.

- 4) Tris(trimethylstannyl)amin, Hexamethyldistannan
und Trimethylstannylazid

40 mg $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$, 26 mg $\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$ und 17 mg Me_3SnN_3 (je 0,08 mmol) werden im ^1H -NMR-Rohr vereinigt und in 1 ml Benzol gelöst. Man erhitzt das abgeschmolzene Röhrchen 40 Std. *) auf 110°C .

^1H -NMR-Spektrum

Lsm: Benzol	14,5	10,4	3,7
Flächenverh.	4,4	11,2	4,5
Zuordnung	$\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$	$(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N} + \text{Me}_3\text{SnN}_3$	Me_4Sn
mmol **)	0,05	0,26 (SnMe_3)	0,07
**) berechnet unter der (annähernden) Annahme, daß alle Me-Verbindungen in Lösung sind			

*) Halbwertszeit von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ bei 110°

Im Verlauf der weiteren Thermolyse wandert das Signal von $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N} \cdot \text{Me}_3\text{SnN}_3$ zu höherem Feld (bis zur Lage des reinen Me_3SnN_3).

Nach 200 h bei 110°C verändert sich das ^1H -NMR-Spektrum nicht mehr. Es zeigt nur mehr zwei Signale:

Lsm: Benzol	4,5 Hz	3,5 Hz
Flächenverh.	4,5	20,5
Zuordnung	Me_3SnN_3	Me_4Sn
mmol *	0,07	0,3

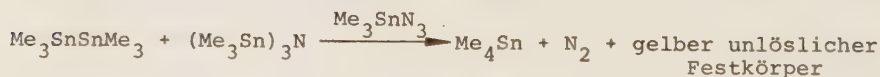
* durch Integration gegen 0,05 ml CH_2Cl_2

Daneben entstehen 0,04 mmol N_2 und eine kleine Menge eines gelben Niederschlags.

5) Ersetzt man in der Mischung das Tris(trimethylstannyl)-amin durch Triethylamin, so findet keine Reaktion statt.



Ergebnis: Unter Katalyse von Trimethylstannylazid bildet sich aus Hexamethyldistannan und Tris(trimethylstannyl)amin Zinntetramethyl:



Versuche 93-97: Thermolysen von Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazen mit Zusatz von Thermolyseprodukten.

Die folgenden $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ -Thermolysen wurden im ^1H -NMR-Rohr durchgeführt; neben den Thermolyseprodukten $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$ und $\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$ wurden auch Me_3SnN_3 , $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$ und Et_3N zugesetzt.

1) Zusatz von Hexamethyldistannan

33 mg (0,101 mmol) $\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$ und 22 mg (0,031 mmol) $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ in 0,6 ml Benzol werden 50 h auf 120°C erhitzt. Es entsteht relativ viel Sn° , und man findet folgende Produktverteilung im

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld)

Lsm: Benzol	14,8	13,5	3,9
Flächenverh.	9,3	3,0	1,2
Zuordnung	$\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$	$(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$	Me_4Sn
Menge (mmol)	0,112 0,101 0,011	0,024	0,022
mol/100 mol $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$	35,5	77,4	71,0

Ergebnis: Während der Thermolyse wird offensichtlich Hexamethyldistannan abgebaut. Es entsteht relativ viel Zinntetramethyl und elementares Zinn, sodaß wohl folgende Reaktion abläuft:



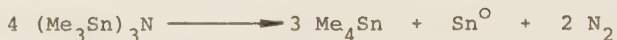
2) Zusatz von Tris(trimethylstannyl)amin

50 mg (0,07 mmol) $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ und 42 mg (0,083 mmol) $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$ in 0,7 ml Benzol werden 80 h auf 120°C erhitzt. Es entsteht relativ viel Sn° und man erhält folgendes

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld)

Lsm: Benzol	14,5	13,3	3,6
Flächenverh.	3,2	11,0	1,6
Zuordnung	$\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$	$(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$	Me_4Sn
Menge (mmol)	0,053	0,122 -0,083 0,039	0,040
mol/100 mol $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$	76,7	55,7	57,2

Ergebnis: Zusatz von Tris(trimethylstannyl)amin zu thermolysierendem $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ hat keinen signifikanten Einfluß auf dessen Produktverteilung. Es entsteht etwas weniger $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$ zugunsten von Me_4Sn , ein Hinweis, daß durch folgende Reaktion $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$ verbraucht wird:



3) Zusatz von Trimethylstannylazid

47 mg (0,066 mmol) $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ und 13 mg (0,063 mmol) Me_3SnN_3 werden in 0,6 ml Benzol vereinigt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Mischung zeigt nur ein breites Signal bei 18 Hz (Tiefeld gegen i-TMS), vermutlich von einem Addukt der beiden Verbindungen (vergleiche Versuch 90). Beim Erhitzen auf 110°C ist das $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ bereits nach 10 h zur Hälfte, nach 50 h ganz zerfallen.

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tiefeld)

Lsm: Benzol	14,6	13,1(breit)	3,8
Flächenverh.	8,0	20,4	4,6
Zuordnung	$\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$	$\text{Me}_3\text{SnN}_3 / (\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$	Me_4Sn
Menge (mmol)	0,040	0,063	0,046
mol/100 mol $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$	59,9	69,7	51,8

Ergebnis: Durch Zusatz von Trimethylstannylazid wird die relative Ausbeute der Thermolyseprodukte gegenüber der Thermolyse von reinem $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ kaum verändert.

$(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ bildet mit Me_3SnN_3 ein Addukt, welches mit einer Halbwertszeit von ca. 10 h (110°C) thermolysiert. Reines $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ hat bei 110°C eine Halbwertszeit von 40 h.

4) Zusatz von Diethyl-trimethylstannyl-amin

58 mg (0,08 mmol) $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ und 28 mg (0,12 mmol) $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$ in 0,7 ml Benzol werden 80 h auf 120°C erhitzt. Es entsteht kaum Sn^0 .

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld)

Lsm: Benzol	14,4	13,3	7,9	3,4
Flächenverh.	9,7	4,4	5,2	0,7
Zuordnung	$\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$	$(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$	$\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$	Me_4Sn
mol/100 mol	131,1	39,6		14,2
	$(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$			

Ergebnis: Zusatz von Diethyl-trimethylstannyl-amin zu thermolysierendem $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ bewirkt eine Zunahme der Bildung von Hexamethyldistannan.

5) Zusatz von Triethylamin

56 mg (0,08 mmol) $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ und 0,1 ml (0,1 mmol) Et_3N in 0,7 ml Benzol werden 80 h lang auf 120°C erhitzt. Es fällt relativ viel Sn^0 aus und es ergibt sich im

^1H -NMR-Spektrum (i-TMS, Hz, Tieffeld)

Lsm: Benzol	14,7	13,5	3,6
Flächenverh.	6,1	9,9	4,3
Zuordnung	$\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$	$(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$	Me_4Sn
mol/100 mol	60,1	65,0	63,5
	$(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$		

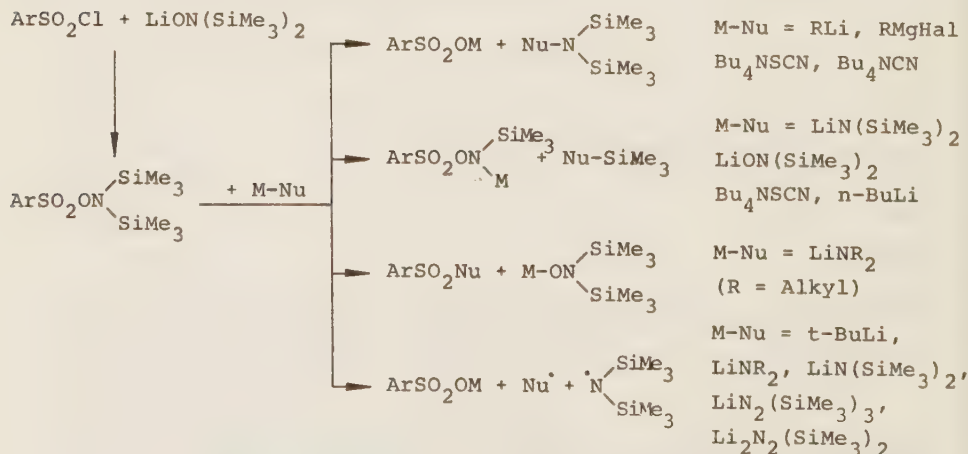
Ergebnis: Zusatz von Triethylamin zu thermolysierendem $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ hat keinen signifikanten Einfluß auf die Produktverteilung. Es entsteht etwas mehr Zinntetramethyl. Vergleiche auch Thermolyse in Et_3N (Versuch 86,y).

D. Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Elektrophile Bis(trimethylsilyl)aminierungen

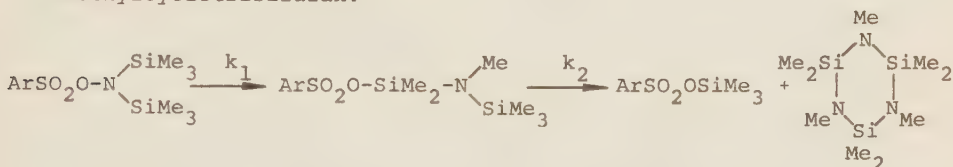
Darstellung und Eigenschaften von N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-arensulfonylhydroxylaminen

Mit den aus ArSO_2Cl und $\text{LiON}(\text{SiMe}_3)_2$ zugänglichen N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-arensulfonylhydroxylaminen $\text{ArSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Ar} = \text{Ph}, \text{Mes}, \text{C}_6\text{F}_5$) ist erstmals ein Bis(trimethylsilyl)aminierungsmittel gefunden worden; insbesondere metallorganische Verbindungen lassen sich mit $\text{ArSO}_2\text{ON}(\text{SiMe}_3)_2$ in guten Ausbeuten in Bis(trimethylsilyl)amine (maskierte primäre Amine) umwandeln. Wie aus nachfolgendem Schema ersichtlich, wird in einigen Fällen auch die Trimethylsilylgruppe und die Arensulfonylgruppe auf Nucleophile übertragen. Mit Stickstoffnucleophilen findet man vorwiegend Radikalreaktionen:



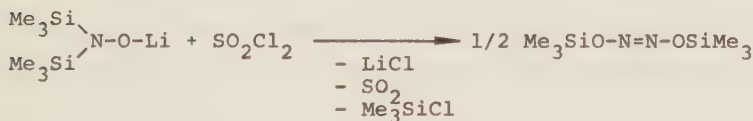
Bei der ungewöhnlichen Thermolyse der N,N-Bis(trimethylsilyl)-

O-arensulfonylhydroxylamine entsteht nach 1. Reaktionsordnung eine isomere Verbindung, bei der sich eine SiMe_2 -Gruppe in die N-O-Bindung eingelagert hat. Der weitere Zerfall führt nach 2. Reaktionsordnung zu Arensulfonsäuretrimethylsilylester und Nonamethylcyclotrisilazan:

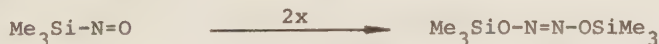


2. Darstellung und Eigenschaften von Silylderivaten des Tetrazens, Hydroxy-triazens und Dihydroxy-diazens

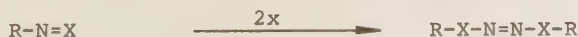
Die Reihe der Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_n\text{N}_n\text{O}_{4-n}$ konnte mit der Synthese von Tris(trimethylsilyl)hydroxytriazen ($n = 3$) vervollständigt werden. Auch für Bis(trimethylsilyl)hyponitrit ($n = 2$) wurde ein neuer, ungefährlicherer Zugang gefunden:



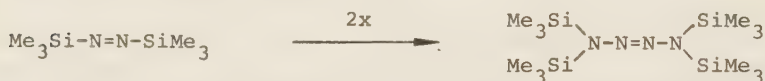
Dabei entsteht Bis(trimethylsilyl)hyponitrit möglicherweise durch Dimerisierung von Nitrososilan:



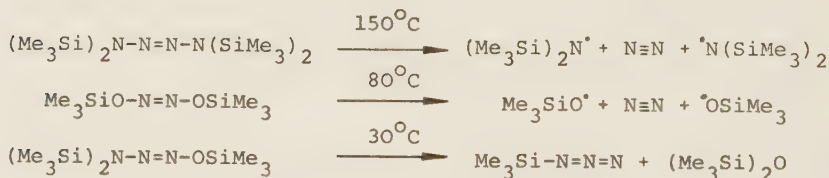
Dieser Bildungsreaktion einer Azoverbindung durch Dimerisierung kommt offenbar allgemeine Bedeutung zu:



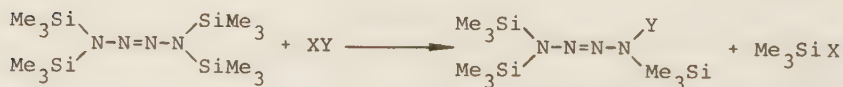
R muß dabei eine wanderfreudige Gruppe sein, z.B. H, SiMe₃, GeMe₃,
X eine elektronegative Gruppe, z.B. N-R (R = H, SiMe₃, GeMe₃)
O, F₂. In das Schema läßt sich auch die Bildungsreaktion von
Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen (n = 4) einordnen:



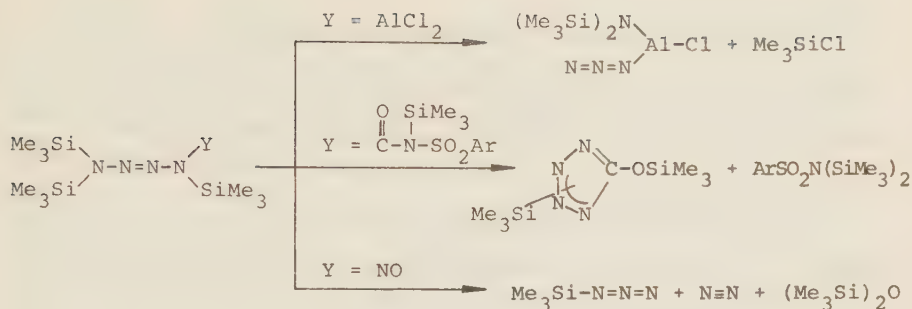
Während die Thermolyse der Verbindungen (Me₃Si)_nN_nO_{4-n} für
n = 2 und n = 4 unter Herausspaltung des Azostickstoffs und
Bildung von Radikalen verläuft, zersetzt sich Tris(trimethyl-
silyl)hydroxytriazen bei tieferer Temperatur nichtradikalisch
nach 1. Reaktionsordnung zu Trimethylsilylazid und Hexamethyl-
disiloxan:



Ausgehend von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen wurden eine
Reihe von Spaltungsreaktionen der Si-N-Bindungen mit Lewisäu-
ren (XY) und Brönstedsäuren (Y = H in XY) gefunden:



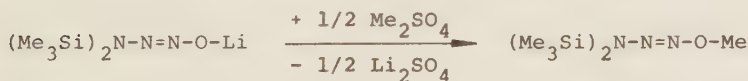
Die entstehende Verbindung ist für Y = H stabil, in den ande-
ren untersuchten Beispielen führt die Spaltung einer zweiten
Si-N-Bindung zum stabilen Endprodukt:



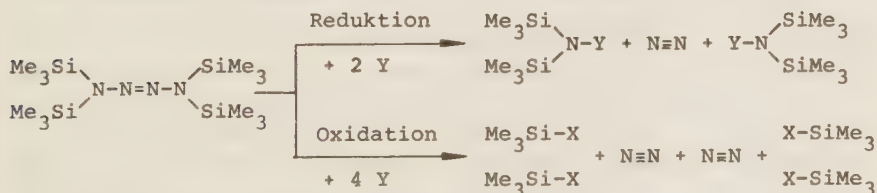
Bei Bis(trimethylsilyl)hyponitrit und Tris(trimethylsilyl)-hydroxytriazen lassen sich die Si-O-Bindungen leicht mit Lithiumamiden spalten:



Die aus Hydroxytriazen in dieser Weise gebildete Verbindung konnte mit Dimethylsulfat in ein weiteres Derivat des bisher unbekannten Hydroxytriazens umgewandelt werden:



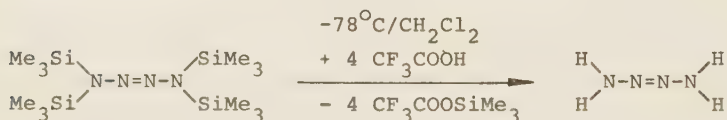
Die im Fall von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen untersuchten Redoxreaktionen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:



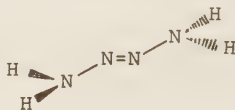
Y = H, Alkalimetall; X = Hal, Chinon

3. Über das Tetrazen und einige Tetrazenderivate

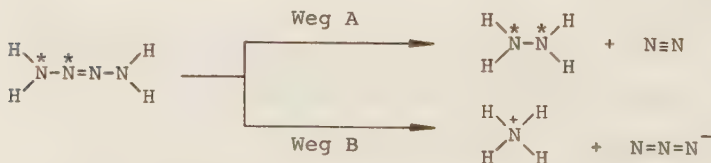
Durch Protolyse von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen konnte Tetrazen N_4H_4 erstmals dargestellt und anschließend in Substanz isoliert werden:



Als Stickstoffwasserstoffverbindung mit viergliedriger Stickstoffkette tritt sie neben die vier bisher isolierten Stickstoffwasserstoffe Ammoniak, Hydrazin, Stickstoffwasserstoffsäure und Diimin. Nach den durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen (^1H -NMR, IR, UV, MS, PE) hat die Tetrazenkette 2-Konstitution, die Doppelbindung trans-Konfiguration, die Aminogruppe pyramidale Konformation.



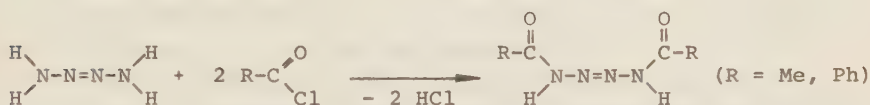
Die überraschenderweise bis 0°C metastabile Verbindung zersetzt sich einerseits zu Hydrazin und Stickstoff (wobei der entwickelte Stickstoff von den Positionen 1 und 2 stammt), andererseits zu Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure:



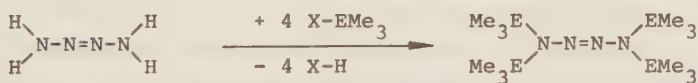
Der Anteil des Zerfallsweges A (B) an der Gesamtthermolyse be-

trägt für reines Tetrazen 70% (30%), für in Methanol gelöstes Tetrazen 40% (60%) sowie für in Methylenchlorid gelöstes Tetrazen 7% (93%). Bei Zusatz von Base (Säure) zerfällt Tetrazen vorwiegend nach Weg A (B).

Tetrazen läßt sich mit Acetylchlorid bzw. Benzoylchlorid acylieren. Die entstehenden 1,4-Bis(acyl)tetrazene sind die ersten nicht vollständig substituierten Organyltetrazene.



Die Umsetzung von Tetrazen mit $\text{CF}_3\text{COOSiMe}_3/\text{Et}_3\text{N}$ bzw. mit R_2NEMe_3 (E = Ge, Sn) führt zu den Tetrazenen $(\text{Me}_3\text{E})_4\text{N}_4$ (E = Si, Ge, Sn), von denen Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazen (E = Sn) bisher nicht bekannt, Tetrakis(trimethylgermyl)tetrazen (E = Ge) sehr schwer zugänglich war.



(X = CF_3COO bzw. Et_2N)

Der Zerfall von Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazen (1. Reaktionsordnung, negative Aktivierungsentropie) führt bei Temperaturen zwischen 90° und 190°C unter Abspaltung von Stickstoff vorwiegend aus den Positionen 1 und 2 zu Tris(trimethylstannyl)amin und Hexamethyldistannan sowie zu Tetramethylstannan und elementarem Zinn.

E. Literaturverzeichnis

- 1) Vgl. Doktorarbeiten F.A.Raschig, München 1965, P.Wanninger, München 1976, G.Hübler, München 1977
- 2) F.Raschig, Ber.dtsch.chem.Ges. 40, 4530 (1907)
- 3) G.Yagil, M.Anber, J.Am.Chem.Soc. 84, 1797 (1962)
- 4) E.Schmitz, Usp.Khim. 45, 54 (1976)
- 5) P.Kovacic, M.K.Lowery, K.W.Field, Chem.Reviews 70, 639 (1970)
- 6) H.Bock, K.L.Kompa, Z.anorg.allg.Chem. 332, 238 (1964)
- 7) F.Sommer, O.F.Schulz, M.Nassau, Z.anorg.allg.Chem. 147, 142 (1925)
- 8) E.Müller in Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie", Vol.10/2, Stuttgart 1967
- 9) B.A.Sudbury, J.H.Krueger, Inorg.Chem. 13, 1763 (1974)
- 10) N.V.Khromov-Borisov, T.N.Kononova, Chem.Abstr. 68, 48947v (1968)
- 11) W.P.Jenks, J.Am.Chem.Soc. 80, 4581, 4585 (1958)
- 12) T.Sheradski, Tetrahedron Lett. 1909 (1968)
- 13) Y.Tamura et al., J.Org.Chem. 38, 1239 (1973)
- 14) L.A.Carpino, J.Am.Chem.Soc. 82, 3133 (1960)
- 15) Y.Tamura, I.Minikawa, M.Ikeda, Synthesis 1977, 1
- 16) G.Boche, N.Mayer, M.Bernheim, K.Wagner, Angew.Chem. 90, 773 (1978)
- 17) G.Boche, M.Bernheim, unveröffentlicht
- 18) E.Schmitz, R.Ohme, S.Schramm, Tetrahedron Lett. 1857 (1965)
- 19) E.Schmitz, Dreiringe mit zwei Heteroatomen, Springer-Verlag, Berlin 1967
- 20) A.Lüttringhaus, J.Jander, R.Schneider, Chem.Ber. 92, 1756 (1959)
- 21) C.Allinger, Chem.Abstr. 45, 177 (1951), Am.Pat. Z 495085
- 22) K.A.Petrov, V.A.Parshina, B.A.Orlov, G.M.Tsypina, J.Obhej.Chim. 32, 3944 (1962)
- 23) N.Wiberg, A.Gieren, Angew.Chem. 74, 942 (1962)
- 24) N.Wiberg, F.Raschig, Angew.Chem. 77, 130 (1965)
- 25) P.Wanninger, Dissertation, München 1976
- 26) G.Hübler, Dissertation, München 1977
- 27) E.Bailey, R.West, J.Organomet.Chem. 4, 430 (1965)
- 28) N.Wiberg, F.Raschig, K.H.Schmid, J.Organomet.Chem. 10, 15 (1967)

- 29) N.Wiberg, F.Raschig, J.Organomet.Chem. 10, 29 (1967)
- 30) F.A.Raschig, Dissertation, München 1965
- 31) N.Wiberg, F.Raschig, Angew.Chem. 76, 614 (1964)
- 32) G.Boche, pers.Mitteilung 1977; nach neueren Untersuchungen von G.Boche, M.Bernheim ist die Verwendung dieser sterisch anspruchsvollen Basen nicht ausschlaggebend.
- 33) G.Zinner, Angew.Chem. 72, 76 (1960)
- 34) P.Feyen, Angew.Chem. 89, 119 (1977)
- 35) H.Bürger, K.Burczyc, O.Smrekar, Monatshefte 100, 766 (1969)
- 36) R.West, P.R.Boudjouk, T.A.Matuszko, J.Am.Chem.Soc. 91, 5184 (1969)
- 37) W.Baumeister, Dissertation, München 1971
- 38) P.Boudjouk, R.West, J.Am.Chem.Soc. 93, 5901 (1971)
- 39) R.West, P.Nowakowski, P.Boudjouk, J.Am.Chem.Soc. 98, 5621 (1976)
- 40) G.Zon, F.Zui, T.Vogel, J.Am.Chem.Soc. 96, 7144 (1974)
- 41) K.Kawazumi, B.Murai, Bull.Chem.Soc.Jpn. 39, 1951 (1966)
- 42) D.R.Parker, L.H.Sommer, J.Am.Chem.Soc. 98, 618 (1976)
- 43) D.R.Parker, L.H.Sommer, J.Organomet.Chem. 110, C1 (1976)
- 44) W.T.Reichle, Inorg.Chem. 3, 402 (1964)
- 45) G.Preiner, Dissertation, München 1979
- 46) C.Trindle, D.Shillady, J.Am.Chem.Soc. 95, 703 (1973)
- 47) U.Klingebiel, A.Meller, a) Angew.Chem. 83, 307 (1976)
b) Chem.Ber. 109, 2430 (1976)
- 48) N.Wiberg, G.Preiner, Angew.Chem. 90, 393 (1978)
- 49) K.Lienhard, E.G.Rochow, Z.anorg.allg.Chem. 331, 320 (1964)
- 50) W.Fink, Angew.Chem. 78, 803 (1966)
- 51) L.A.Carpino, C.A.Giza, B.A.Carpino, J.Am.Chem.Soc. 81, 955 (1959)
- 52) I.Rupprecht, Angew.Chem. 89, 336 (1977)
- 53) N.Wiberg, G.Hübler, unveröffentlicht
- 54) H.Schrader in Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Bd. XI/2, S. 746
- 55) E.Schmitz, H.Striegler, J.prakt.Chem. 312, 359 (1970)
- 56) W.Walter, H.-W.Lüke, Angew.Chem. 89, 550 (1977)
- 57) H.Ahlbrecht, D.Liesching, Synthesis 1976, 746
- 58) a) E.Weinberg, Dissertation, München 1974; b) U.Krynitz, F.Gerson, N.Wiberg, M.Veith, Angew.Chem. 81, 745 (1969)
- 59) N.Wiberg, Angew.Chem. 83, 379 (1971)

- 60) F.D.King, D.R.M.Walton, *Synthesis* 1975, (Dez), 789
- 61) a) H.Bock, K.Wittel, M.Veith, N.Wiberg, *J.Am.Chem.Soc.* 98, 109 (1976) b) F.Gerson, U.Krynitz, H.Bock, *Helv.Chim.Acta* 52, 2512 (1969)
- 63) a) N.Wiberg, H.Bachhuber, G.Fischer, *Angew.Chem.* 84, 889 (1972); b) Literaturstelle 59)
- 64) a) M.N.Ackermann, J.L.Ellinson, D.H.Robinson, *J.Am.Chem.Soc.* 90, 7173 (1968) b) W.Schneid; Dissertation, München 1977
- 65) a) O.Dimroth, *Chem.Ber.* 40, 2376 (1909); b) N.Wiberg, W.-Ch.Joo, *Z.Naturforsch.* 2, 1234 (1966)
- 66) N.Wiberg, H.Bayer, H.Bachhuber, *Angew.Chem.* 87, 202 (1975)
- 67) F.Monzel, Dissertation, München 1978
- 68) a) W.P.Fehlhammer, P.Buracas, K.Bartel, *Angew.Chem.* 89, 752 (1977); b) Literaturstelle 26)
- 69) N.Wiberg, G.Schwenk, unveröffentlicht
- 70) a) R.Göbl, A.Meuwsen, *Z.anorg.allg.Chem.* 314, 334 (1962) b) Literaturstelle 26)
- 71) T.K.Wiewiorowski, *Endeavour* 29, 9 (1970)
- 72) R.B.Woodward, R.Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, Verlag Chemie 1970
- 73) M.T.Reetz, *Tetrahedron* 29, 2189 (1973)
- 74) R.West et.al., *J.Am.Chem.Soc.* 88, 4648 (1966)
- 75) M.N.Hughes, *Quart.Rev.* 22, 1 (1968)
- 76) N.Wiberg, W.Uhlenbrock, *Angew.Chem.* 82, 47 (1970)
- 77) N.Wiberg, S.K.Vasisht, G.Fischer, *Angew.Chem.* 88, 257 (1976)
- 78) N.Wiberg, W.Uhlenbrock, *Chem.Ber.* 105, 63 (1972)
- 78) N.Wiberg, H.W.Häring, S.K.Vasisht, *Z.Naturforsch.* XX (1979)
- 80) G.Schwenk, Dissertation, München 1970
- 81) G.Ziegler, Dissertation, München 1977
- 82) N.Wiberg, W.Uhlenbrock, *J.Organomet.Chem.* 70, 239 (1974)
- 83) R.Meyers, Dissertation, München 1978
- 84) Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Bd.10/2, 827
- 85) H.Seidl, H.Bock, N.Wiberg, M.Veith, *Angew.Chem.* 82, 42 (1970)
- 86) W.R.McBride, H.W.Kruse, *J.Am.Chem.Soc.* 79, 572 (1957)
- 87) N.Wiberg, S.K.Vasisht, H.Bayer, R.Meyers, *Chem.Ber.* XX (1979)
- 88) A.Chakraworthy, B.Behera, P.S.Zacharias, *Inorg.Chim.Acta* 2, 85 (1968)
- 89) T.Axenrod, P.S.Pregosin, G.W.A.Milne, *Tetrahedron Lett.* 5293 (1968)

- 90) C.N.Polydoropoulos, *Chimica Chronika*, 24, A, 147 (1959)
- 91) H.Kiefer, T.G.Traylor, *Tetrahedron Letters*, 49, 6163 (1966)
- 92) W.Beck, H.Engelmann, H.S.Smedal, *Z.anorg.allg.Chem.* 357, 134 (1968)
- 93) N.Wiberg, H.Bayer, G.Ziegler, *Z.anorg.allg.Chem.* XXX (1979)
- 94) R.West, P.Bondjouk, *J.Am.Chem.Soc.* 93, 5901 (1971)
- 95) N.Wiberg, W.-Ch.Joo, W.Uhlenbrock, *Angew.Chem.* 80, 661 (1968)
- 96) U.Wannagat, O.Smrekar, *Monatsh.* 100, 750, 760 (1969)
- 97) A.Simon, H.Arnold, *J.prakt.Chem.* 8, 241 (1959)
- 98) M.Veith, *Acta Cryst.*, Sect.B 1975, B 21 (3), 678
- 99) R.Ahlrichs, Institut f. Physikal.Chemie d. Universität Karlsruhe, Privatmitteilung 1974
- 100) J.Kroner, N.Wiberg, H.Bayer, *Angew.Chem.* 87, 203 (1975)
- 101) Y.Tomii, C.H.Koo, J.Nitta, *Acta Cryst.* 11, 774, 875 (1958)
- 102) C.H.Chang, R.F.Porter, S.H.Bauer, *J.Am.Chem.Soc.* 92, 5313 (1970)
- 103) A.Trombetti, *Can.J.Phys.* 46, 1005 (1968)
- 104) R.K.Bohn, S.H.Bauer, *Inorg.Chem.* 6, 309 (1967)
- 105) J.Bø, B.Klewe, C.Rømming, *Acta Chem.Scand.* 25, 3261 (1971)
- 106) A.B.Jaffé, D.S.Malament, E.P.Slisz, J.M.Mc.Bride, *J.Am.Chem.Soc.* 94, 8515 (1972)
- 107) C.Glidewell, *Inorg.Chem.Acta Rev.* 7, 69 (1973)
- 108) N.Wiberg, H.J.Pracht, *Chem.Ber.* 105, 1399 (1972)
- 109) K.Sugiyama, T.Narkaya, M.Imoto, *Makromol.Chem.* 176 (3), 2263 (1975)
- 110) a) L.Birkofer, A.Ritter in "Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie, Bd V, S.185, Verlag Chemie 1967; b) J.F. Klebe in *Advances in Organic Chemistry*, Vol. 8, S.97, Wiley 1972
- 111) W.Uhlenbrock, Dissertation, München 1971
- 112) R.E.Reid, *J.Org.Chem.* 41, 1027 (1976)
- 113) N.Wiberg, G.Ziegler, *Chem.Ber.* 111, 2123 (1978)
- 114) O.J.Scherer, *Organomet.Chem.Rev. A*, 3, 281 (1968)
- 115) E.W.Abel, D.A.Armitage, *J.Am.Chem.Soc.* 86, 5975 (1964)
- 116) K.Itoh, M.Okamura, S.Ishii, *J.organomet.chem.* 92, 49 (1970)
- 117) N.Wiberg, G.Schwenk, *Chem.Ber.* 104, 3986 (1971)
- 118) E.Stöldt, R.Kreher, *Angew.Chem.* 90, 215 (1978)
- 119) W.E.Thun, D.W.Moore, W.R.McBride, *J.Org.Chem.* 31, 923 (1966)
- 120) H.Bock, W.Kaim, N.Wiberg, G.Ziegler, *Chem.Ber.* 111, 3150 (1978)
- 121) L.Birkhofer, *Chem.Ber.* 75, 429 (1942)
- 122) N.Wiberg, E.Weinberg, W.-Ch.Joo, *Chem.Ber.* 107, 1764 (1974)

- 123) P.A.S.Smith, "The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds", 1.Aufl., Benjamin, New York 1965
- 124) R.J.Reed, W.J.Snedden, J.Chem.Soc. 4132 (1959)
- 125) S.Kim, J.W.Gilje, K.Seft, J.Am.Chem.Soc. 99, 7057 (1977)
- 126) G.Fischer, Dissertation, München 1977
- 127) E.Hayon, M.Simic, J.Am.Chem.Soc., 94, 42 (1972)
- 128) R.Huisgen, Angew.Chem. 72, 359 (1960)
- 129) Nachr. Chem. Techn. 18, 26 (1970)
- 130) W.C.E.Higginson, Spec.Publ.Chem.Soc. 10, 95 (1957)
- 131) R.E.Kirk, A.W.Browne, J.Am.Chem.Soc. 50, 337 (1928)
- 132) F.Bottemley, Quart.Rev.Chem.Soc. 24, 617 (1970)
- 133) J.W.Cahm, R.E.Powell, J.Am.Chem.Soc. 76, 2568 (1954)
- 134) F.Feher, K.H.Linke, Z.anorg.allg.chem. 344, 18 (1966)
- 135) M.Van Thiel, G.C.Pimentel, J.Chem.Phys. 32, 133 (1960)
- 136) S.Foner, R.L.Hudson, J.Chem.Phys. 28, 719 (1958)
- 137) U.Wannagat, E.Höfler, H.Bürger, Monatshefte 96, 2038 (1965)
- 138) N.Wiberg, E.Weinberg, W.-Ch.Joo, Chem.Ber. 107, 1764 (1974)
- 139) Th.Curtius, J.Rissom, J.Prakt.Chem. 125, 303 (1930)
- 140) J.A.Giernt, J.Am.Chem.Soc. 58, 786 (1936)
- 141) J.K.Tyler, J.Sheridan, J.Mol.Spectr. 43, 248 (1972)
- 142) S.Hünig, H.R.Müller, W.Thier, Angew.Chem. 77, 368 (1965)
- 143) W.C.Harris, L.B.Knight, R.W.McNamee, J.R.Durig, Inorg.chem. 13, 2297 (1974)
- 144) H.Stafast, H.Bock, Chem.Ber. 107, 1882 (1974)
- 145) P.Rademacher, Angew.Chem. 85, 773 (1973)
- 146) J.Kroner, D.Prock, H.Bock, Tetrahedron 28, 1585 (1972)
- 147) P.Bischof, R.Gleiter, R.Dach, D.Enders, D.Seebach, Tetrahedron 31, 1415 (1975)
- 148) J.Kroner, W.Schneid, N.Wiberg, B.Wrackmeyer, G.Ziegleder, J.Chem.Soc., Faraday Trans. 2, 1909 (1978)
- 149) J.Kroner, unveröffentlicht
- 150) W.M.Tolles, D.W.Moore, W.E.Thun, J.Am.Chem.Soc. 88, 3476 (1966)
- 151) O.Diels, M.Paquin, Chem.Ber. 46, 2000 (1913)
- 152) E.Fischer, Liebigs Ann.Chem. 190, 156 (1878)
- 153) J.R.Perrot, G.Stedman, N.Uysal, J.Chem.Soc.Dalton, 2058 (1976)
- 154) D.Kleiner, Angew.Chem. 87, 97 (1975)

- 155) G.Schrauzer, Angew.Chem. 87, 579 (1975)
- 156) J.P.Horwitz, V.A.Grakauskas, J.Am.Chem.Soc. 79, 1249 (1957)
- 157) M.H.Akthar, R.S.McDaniel, M.Feser, A.C.Oelschlager
Tetrahedron 24, 3899 (1968)
- 158) H.Kessler, Angew.Chem. 82, 237 (1970)
- 159) W.P.Neumann, The Organic Chemistry of Tin, 1.Aufl. S. 131,
Wiley, London 1970
- 160) H.W.Häring, Dissertation, München 1978
- 161) E.Sommer, H.Pincas, Chem.Ber. 48, 1963 (15)
- 162) A.Kurtenacker, J.Wagner, Z.anorg.allg.Chemie, 120, 261 (22)
- 163) R.O.Sauer, R.H.Hasek, J.Am.Chem.Soc. 68, 241 (1946)
- 164) J.Goubeau, J.Jimenéz-Barbèra, Z.anorg.allg.Chem. 303, 217
(1960)
- 165) U.Wannagat, H.Niederprüm, Chem.Ber. 94, 1540 (1961)
- 166) C.M.Wright, E.L.Muettterties, Inorg.Synth. 10, 137 (1967)
- 167) J.Mack, C.H.Yoder, Inorg.Chem. 8, 278 (1969)
- 168) K.Jones, M.F.Lappert, Proc.Chem.Soc., London, 1962, 358
- 169) U.Wannagat, H.Niederprüm, Z.anorg.allg.Chem. 310, 32 (1961)
- 170) U.Wannagat, E.Höfler, H.Bürger, Monatsh. 96, 2038 (1965)
- 171) J.E.Franz, C.Osuch, J.Org.Chem. 29, 2592 (1964)
- 172) C.H.Yoder, W.C.Copenhofer, J.Am.Chem.Soc. 96, 4283 (1974)
- 173) W.v.E.Doering, C.H.DePuy, J.Am.Chem.Soc. 75, 5955 (1953)
- 174) G.Wittig, A.Hesse, Org.Synth. 50, 69 (1970)
- 175) R.C.Mehrotra, B.C.Pant, Indian J.Appl.Chem. 26 (4), 109 (1963)
- 176) L.Birkofer, A.Ritter, P.Richter, Chem.Ber. 96, 2750 (1963)
- 177) R.K.Jnghan, S.D.Rosenberg, H.Gilmal, Chem.Rev. 60, 459 (1960)
- 178) R.Y.Ning, Eng.News, (Dec.) 17, 1973
- 179) U.Wannagat, J.Pump, Angew.Chem. 74, 117 (1962)
- 180) J.Goubeau, J.Reyking, Z.anorg.allg.Chem. 294, 96 (1958)
- 181) U.Wannagat, C.Krüger, H.Niederprüm, Z.anorg.allg.Chem. 314,
80 (1962)
- 182) K.Witke, P.Reich, H.Kriegsmann, Z.anorg.allg.Chem. 380, 164
(1971)

Lebenslauf

Heiner Bayer

25.10.47	geb. in Weiden/Opf. Eltern: Josef Bayer, Oberamtsmeister i.R. Elisabeth Bayer, Hausfrau
1954 - 1958	Volksschule, Weiden
1958 - 1967	Keplerergymnasium, Weiden Abitur im mathematisch-naturwissenschaft- lichen Zweig
WS 1967/68	Beginn des Studiums der Chemie an der Ludwig-Maximilian Universität München
12.4.1969	Eheschließung mit Anita Kindermann
1.10.1969	Geburt der Tochter Tania
15.12.1971	Geburt der Tochter Julika
28.9.1972	Abschluß der mündlichen Diplomprüfung
5.2.1974	Abschluß der Diplomarbeit bei Prof. Dr. N. Wiberg, Institut für Anorganische Chemie der Universität München
6.2.1974	Beginn der experimentellen Arbeiten zu vorliegender Dissertation

